C. Cârloganu

COMBUSTII RAPIDE
în gaze și în pulberi

Constantin Cârloganu

COMBUSTII RAPIDE ÎN GAZE ȘI ÎN PULBERI

Barnea Ionle.
1987. 12-XII-
Cuis practice.

EDITURA TEHNICĂ
București-1986

Scanned with OKEN Scanner

Exploziile în gaze și în pulberi sînt fenomene, în general, necontrolate și în majoritatea cazurilor nedorite. Ele produc numeroase accidente industriale și victime.

Din această cauză, în partea a doua a lucrării, se prezintă măsurile și procedurile, aparatele și echipamentele care pot preveni, împiedica propagarea sau limita urmările exploziilor. O atenție suplimentară este acordată unor fenomene foarte primejdioase, ca „norii de vapori explozivi", care produc accidentele cu cele mai grave urmări.

În lucrare se prezintă metodele și practicile pentru prevenirea și limitarea urmărilor exploziilor precum și cele mai noi procedee industriale de inertizare, subpresurizare, depresurizare; de asemenea se descriu o serie de utilaje folosite în instalațiile de siguranță și metode de dimensionare a acestora ca: opritoare de flăcări, închideri moleculare, închizătoare hidraulice etc.

Un loc aparte îl ocupă descrierea aparatelor de laborator și a metodelor de determinare a parametrilor care intervin în procesele de deflagrații și detonații ca și proprietățile gazelor, vaporilor, ceților și pulberilor combustibile.

Legat de pericolele pe care le prezintă exploziile pentru personalul de exploatare și pentru instalațiile tehnologice și vecinătăți, un capitol inedit descrie conceptele de securitate și risc industrial, evaluarea riscului, determinarea riscului acceptabil, mărirea securității instalațiilor și micșorarea riscului.

Lucrarea este prezentată concis, sistematic, cu o bogată bibliografie, este însoțită de numeroase desene și de tabelele necesare la proiectarea, exploatarea și la analiza securității instalațiilor.

Scanned with OKEN Scanner

Prefața

M-am străduit să cuprind într-un tratat ingineresc tot ce prezintă importanță pentru creșterea securității instalațiilor și a personalului operant. Ideea călăuzitoare a fost de a arăta ce anume trebuie făcut pentru echiparea instalațiilor cu utilajele și aparatele de siguranță necesare, ce practici și metode există în instalațiile bine dotate și cum se proiectează, cum se execută și cum se instalează aceste delicate (și uneori neglijate) aparate.

Ca participant la analizele tehnice ale multor accidente produse în industrie și la elaborarea unor planuri de măsuri pentru evitarea reproducerii lor, mi-am dat seama de cele mai frecvente cauze ale accidentelor. Ele se datorează uneori măsurilor insuficiente de concepție, folosirii unor materiale necorespunzătoare pentru construcția utilajelor și instalațiilor tehnologice, controlului insuficient al execuției cît și intervențiilor ulterioare pe instalație (revizii, reparații, verificări etc.), dar în aceeași măsură nerespectării parametrilor tehnologici, funcționării necorespunzătoare a aparaturii de măsură și reglare, lipsei din dotare sau proastei întreținere a aparaturii de siguranță sau, uneori, din cumularea întîmplătoare a acestora. O serie de agravări ale situației create după producerea accidentelor se datorează unor proceduri inadecvate pentru a limita extinderea pagubelor, micșorarea pierderilor și evitarea incendiilor sau exploziilor secundare.

Pentru a înțelege necesitatea măsurilor de securitate, nu este suficient ca ele să se enumere și să se cunoască metodele de calcul și de instalare; este necesar să existe și cunoștințe aprofundate despre procesele de combustie normală, deflagrantă și detonantă, despre proprietățile gazelor, vaporilor, ceților și pulberilor combustibile, despre condițiile în care unul din cele trei procese de combustie se poate produce. O mare parte din lucrare

Scanned with OKEN Scanner

tratează tocmai bazele teoretice ale celor trei procese care, printr-o curiozitate a naturii, pot avea loc, oricare dintre ele, în același amestec combustibil.

Din experiența personală îndelungată în domeniul combustiei, al studiului de caz pentru multe accidente din țară și din străinătate, completate cu studiul literaturii de specialitate, a rezultat această lucrare. Poate că este numai un început, atît pentru mine cît și pentru cei care muncesc pentru micșorarea riscului industrial și a creșterii securității instalațiilor, căutînd să folosească și să îmbunătățească această modestă încercare.

Autorul

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Prefața 3

Lista de notații 9

1. **Reacțiile dintre gaze, vapori sau pulberi cu oxigenul** 13

1.1. Introducere 13
1.1. Principalele noțiuni privind procesele de ardere normală, deflagrația și detonația 14
1.3. Flacăra 15
1.3.1. Clasificarea flăcărilor 16
1.3.2. Mecanismul arderii 17
1.3.3. Propagarea flăcării 24
1.3.4. Măsurarea vitezei de ardere 27
1.3.5. Valori ale vitezelor de ardere, determinate experimental 29
1.3.6. Limite de inflamabilitate (de ardere) 32
1.3.7. Limitele de ardere ale amestecurilor de pulberi cu aer sau oxigen 39
1.3.8. Temperatura flăcării 41
1.4. Aprinderea amestecurilor combustibile 47
1.4.1. Metode pentru determinarea temperaturii de aprindere 51
1.4.2. Timpul de inducție 55
1.4.3. Energia minimă de aprindere 58
1.5. Diametrul minim de propagare a flăcării (diametrul de stingere) 65
1.6. Stabilitatea flăcărilor cu preamestec. Întoarcerea și stingerea flăcărilor 68
1.6.1. Ancorarea flăcării de arzător 69
1.6.2. Întoarcerea flăcării 69
1.6.3. Desprinderea și stingerea flăcării 73
1.6.4. Stabilizarea flăcărilor 78
Bibliografie 86

2. **Explozii în gaze și în pulberi** 88

2.1. Flăcările nestaționare, explozive 89
2.2. Legea cubică 91
2.3. Desfășurarea exploziei în vase închise 93
2.4. Factorii care determină violența exploziei 96
2.4.1. Influența compoziției. Limitele de explozie 96
2.4.2. Influența temperaturii 103
2.4.3. Influența turbulenței 104
2.4.4. Influența formei aparatului în care are loc explozia 105
2.4.5. Influența energiei de aprindere 106

Scanned with OKEN Scanner

2.5. Explozii în pulberi combustibile 107
2.5.1. Încercarea explozibilității pulberilor 108
2.6. Explozii în amestecuri hibride 117
Bibliografie 120

3. **Detonații** 121

3.1. Descrierea fenomenului de detonație 122
3.2. Limitele de detonație 123
3.3. Viteza de detonație 127
3.4. Teoria undelor de șoc și de detonație 134
3.4.1. Undele de șoc în tuburi 134
3.4.2. Unda de detonație în tuburi 137
3.5. Structura undei de detonație 143
3.6. Influența diverșilor parametrii asupra desfășurării detonației 145
3.6.1. Influența naturii combustibilului 145
3.6.2. Influența energiei și a sursei de aprindere 146
3.6.3. Relația presiune-viteză de detonație 147
3.7. Detonații în pulberi combustibile 147
3.8. Turbulența, factor principal în atingerea vitezei de detonație 150
3.8.1. Accelerarea flăcării turbulente 151
3.8.2. Transformarea deflagrației în detonație 155
Bibliografie 158

4. **Explozii în instalațiile tehnologice** 160

4.1. Explozii datorate reacțiilor chimice 160
4.1.1. Variația vitezei de reacție cu temperatura 161
4.1.2. Variația vitezei de reacție cu conversia 162
4.1.3. Efectul temperaturii și presiunii asupra conversiei 163
4.2. Stabilitatea termică și sensitivitatea parametrică a reactoarelor exoterme 163
4.2.1. Reactoare adiabatice 164
4.2.2. Reactoare cu răcire și agitare 165
4.2.3. Sensitivitatea parametrică 165
4.3. Flexibilitatea funcțională și parametrică a aparatelor și instalațiilor 170
4.3.1. Flexibilitatea parametrică 170
4.4. Cazuri de incendii, explozii sau detonații din instalațiile industriale 171
4.4.1. Explozie după ruperea discului la un reactor de polimerizare în masă a stirenului 171
4.4.2. Explozia ciclohexanului la Flixborough în 1974 172
4.4.3. Explozia propilenei scăpate din sistemul de distilare al unei instalații de cracare catalitică 172
4.4.4. Nori de vapori combustibili 173
4.4.5. Explozii în utilajele tehnologice 182
4.4.6. Explozii diverse 187
Bibliografie 187

5. **Aparate pentru determinarea parametrilor care intervin în procesele de ardere, explozii și detonații** 189

5.1. Determinarea limitelor de inflamabilitate, explozie și detonație 189
5.2. Determinarea limitelor de explozie 190

Scanned with OKEN Scanner

5.3. Determinarea temperaturii minime de aprindere 194
5.4. Concentrația maximă de oxigen în aerul de ardere (inertizat cu azot) 195
5.5. Concentrația minimă explozivă a pulberii 196
5.6. Energia minimă de aprindere 196
5.7. Presiunea maximă de explozie și severitatea exploziei 197
5.8. Comparație între rezultatele din determinările de laborator și cele din aparatele industriale 198
5.9. Explozimetre 200
Bibliografie 203

6. Inertizarea, mijloc de prevenire a producerii sau extinderii exploziilor 204

6.1. Inertizarea amestecurilor gazoase combustibile 207
6.2. Inertizarea pulberilor 211
6.3. Procedee industriale pentru inertizare. Aplicații la gaze și vapori combustibili 215
6.3.1. Îndepărtarea oxigenului 216
6.3.2. Îndepărtarea substanțelor combustibile 217
6.3.3. Inertizarea rezervoarelor pentru depozitarea lichidelor combustibile ușor volatile 218
Bibliografie 220

7. Dispozitive și procedee pentru prevenirea, limitarea urmărilor și a extinderii exploziilor 221

7.1. Subpresurizarea 221
7.1.1. Instalații de subpresurizare 224
7.1.2. Detectoarele de explozie 226
7.1.3. Sistemul de stingere 227
7.1.4. Agenții de stingere și criteriile de alegerea lor 229
7.1.5. Limitele de aplicare ale substanțelor subpresurizate 231
7.1.6. Necesarul de agent de stingere 231
7.1.7. Subpresurizarea exploziilor din conducte 233
7.1.8. Sursa electrică de energie 234
7.1.9. Aplicații tipice ale sistemului de subpresurizare 234
7.2. Depresurizarea 237
7.2.1. Determinarea secțiunii de depresurizare la exploziile în gaze 238
7.2.2. Bazele teoretice ale dimensionării secțiunii de depresurizare 239
7.2.3. Discuri de rupere și clapete cu contragreutate 240
7.2.4. Ecuațiile pentru dimensionarea secțiunilor de depresurizare în vase compacte și alungite 241
7.2.5. Exemplu de calcul al secțiunii de depresurizare 244
7.2.6. Alte metode pentru determinarea secțiunii de depresurizare 246
7.2.7. Determinarea secțiunii de depresurizare la exploziile în pulbere 251
7.2.8. Dispozitive de depresurizare 255
7.2.9. Discuri de rupere sau supape de siguranță 259
7.3. Opritoare de flăcări 261
7.3.1. Performanțele diverselor tipuri de opritoare de flăcări 262
7.3.2. Date de proiectare și performanțele opritoarelor de flăcări 265
7.3.3. Testarea opritoarelor de flăcări 270
7.3.4. Tipuri constructive de opritoare de flăcări 270
Bibliografie 286

Scanned with OKEN Scanner

8. Proprietățile gazelor, vaporilor, ceților și pulberilor combustibile 288

8.1. Densitatea gazelor și vaporilor 290
8.1.1. Variația densității cu temperatura și presiunea 290
8.1.2. Densitatea amestecurilor 290
8.2. Difuziunea 292
8.3. Gaze și vapori 293
8.4. Volatilizarea 295
8.5. Indicele de schimb de aer 296
8.6. Dependența dintre concentrație și capabilitatea explozivă 297
8.7. Temperatura de aprindere 300
8.8. Factorii care determină violența exploziei 301
8.9. Raportul dintre compoziția chimică și condițiile tehnice de securitate industrială 302
8.10. Proprietățile pulberilor și ceței combustibile 304
8.10.1. Proprietățile fizice ale pulberilor 304
8.10.2. Date privind siguranța tehnică și proprietățile de ardere 305
8.10.3. Date privind violența exploziilor 305
8.10.4. Influențarea proprietăților de ardere 306
8.10.5. Ceața ca formă dispersă a lichidelor (combustibile) 308
Bibliografie 309

9. Securitate și risc industrial 310

9.1. Definirea noțiunilor de securitate și de risc 311
9.2. Identificarea pericolelor din instalațiile industriale 312
9.3. Estimarea pierderilor la avarii 313
9.4. Criterii pentru prevederea riscului 316
9.5. Evaluarea riscului în industria petrochimică 321
9.6. Frecvența accidentelor 325
9.7. Determinarea riscului acceptabil 329
9.8. Mărirea securității instalațiilor — micșorarea riscului 330
Bibliografie 333

Scanned with OKEN Scanner

LISTA DE NOTAȚII

A — factorul de frecvență din ecuația lui Arrhenius
A — reactantul din specia A
$\bar{A}$ — termen adimensional al suprafeței, dependent de forma vasului și de locul de inițiere al aprinderii
a — suprafața specifică a umpluturii
C_d — coeficientul de descărcare ($\sim 0{,}6$)
c_A, c_{A_0} — concentrația reactantului A într-o anumită fază, respectiv concentrația la intrarea în arzător
c_F — concentrația momentană a gazului străin, cu debitul F într-un spațiu de lucru
c_0, c_f — concentrația inițială și finală a combustibilului în amestec
c_{r_0}, c_{r_m}, c_{r_f} — concentrația inițială, maximă și finală a radicalilor liberi și a atomilor în zona de reacție și de recombinare
c_p — căldura specifică la presiune constantă
$\bar{c}_v$ — căldura specifică medie la volum constant
D — diametrul tubului, diametrul închizătorului hidraulic
D_d — diametrul suprafeței de depresurizare
D_T — diametrul minim de propagare (distanța de quench)
d — diametrul conductei de intrare în închizătorul hidraulic
d — diametrul duzei, canalului sau al ajutajului de gaz
d_p — distanța de penetrație
d_0 — diametrul cuvei (bazinului)
E — energia de activare
g_d — gradientul de viteză la stingerea flăcării
g_i — gradientul de viteză la întoarcerea flăcării
g_s — gradientul vitezei critice la limită
H — înălțimea închizătorului hidraulic
h — înălțimea de scufundare în închizătorul hidraulic
h_c — energia minimă de aprindere (milijouli)
I — timpul de inducție
I — înălțimea elementului de stingere
I_a — indicele de schimb de aer
K — constanta de echilibru
K — coeficientul total de transfer de căldură
K_G — constanta specifică fiecărui gaz combustibil ($\text{bar} \cdot \text{ms}^{-1}$)
K_p — constanta specifică fiecărei pulberi combustibile ($\text{bar} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
K_{dp} — severitatea detonației [$\text{bar} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
k — constanta de viteză a reacției
L, l — lungimea flăcării
L_i, L_s, L_{id}, L_{sd} — limitele inferioară și superioară, de aprindere (detonație)

Scanned with OKEN Scanner

L_v — căldura molară de evaporare
M — numărul Mach
M — masa moleculară
m — raportul volumelor molare înainte și după explozie
N — numărul lui Avogardo
Q — căldura de reacție
Q_c — căldura de combustie
Q_g, Q_p — căldura generată, respectiv pierdută
Q_v — căldura de evaporare
q_1, q_2 — căldura de reacție, respectiv căldura transferată
P — presiunea maximă a exploziei
P — presiunea totală din sistem
P_0 — presiunea inițială
P_A — presiunea statică de răspuns a sistemului de sub sau depresurizare
P_d — presiunea la care începe depresurizarea
P_{red} — presiunea de explozie redusă
P_r — presiunea redusă
P_{cr} — presiunea critică
p — presiunea într-un anumit moment al exploziei
R — constanta universală a gazelor
r — viteza de reacție
r_c — viteza de reacție a combustibilului
S_d — suprafața de depresurizare
S_v — suprafața interioară a recipientului
S_x — secțiunea transversală a vasului de formă alungită
s — procentul de pulbere inertă care se adaugă ca diluant
T — temperatura absolută
T — temperatura flăcării calculată fără disociere
T_0 — temperatura inițială a gazelor nereacționate
T_a — temperatura de aprindere
T_{cr} — temperatura critică
T_{a0} — temperatura de autoaprindere
T_{ad} — temperatura adiabatică a flăcării
T_e — temperatura absolută la care fracțiunea de reactant convertită este $1/e$
T_f — temperatura flăcării
T_{fa} — temperatura adiabatică de ardere
T_{n_0} — temperatura absolută a gazelor nearse
T_p — temperatura după zona de preîncălzire
T_r — temperatura redusă
T_v — temperatura de vaporizare la presiunea atmosferică
T_i — temperatura de inflamabilitate
u — procentul de umiditate
u — viteza vîntului
V — volumul de reacție
w_1 — viteza de curgere a gazelor nearse
w_2 — viteza de curgere a gazelor arse
w_d — viteza amestecului combustibil în tubul arătorului la desprinderea flăcării
w_D — viteza de detonație
w_e — viteza flăcării nestaționare (de explozie)
w_f — viteza flăcării (staționare)
w_g — viteza gazului proaspăt
w'_g — viteza masică de ardere
w_i — viteza amestecului combustibil în tubul arzătorului, la întoarcerea flăcării
w_s — viteza amestecului combustibil în tubul arzătorului la stingere

Scanned with OKEN Scanner

w_s — viteza sunetului în gazele nearse
w_S — viteza undei de șoc
Z — distanța pe axa z de la intrarea amestecului în arzător
z — constantă dependentă de natura inițială a amestecului combustibil
z — distanța de la punctul de amorsare, pînă la locul în care unda de combustie se transformă în undă de detonație
z — factorul de corelare la legea gazelor
α — unghiul
α — suprafața liberă a umpluturii
α — $\bar{A}/\bar{S}_0$
ΔH — entalpia
ΔH_d — entalpia de descompunere
ΔH_c — entalpia de combustie
ΔP_m — Suprapresiunea din recipient după explozie, față de presiunea inițială
δ — grosimea zonei de ardere
ε — fracția molară
ε — volumul liber al umpluturii
ζ — conversia relativă $1 - \frac{c_A}{c_{A0}}$
η — viscozitatea dinamică
λ — factorul de aer
λ_c — coeficientul de conducție termică
λ — raportul dintre procentul de combustibil și procentul stoechiometric de combustibil
$\varnothing$ — factorul de echivalență, egal cu raportul dintre combustibil și aer (molar) împărțit la același raport la concentrația stoechiometrică $= \frac{c/A}{(c/A)_{\text{stoech.}}}$
ν — viscozitatea cinematică
ρ — densitatea gazelor (vaporilor)
ρ_a — densitatea aerului
ρ_{a_0}, ρ_{n_0} — densitatea gazelor nearse și arse
τ — timpul
τ_d — timpul scurs de la amorsarea exploziei pînă la detectarea ei
τ_e — timpul necesar creșterii presiunii pentru a pune în funcțiune detectorul
τ_f — timpul de acționare al distribuitorului de subpresant
τ_p — timpul de pulverizare al subpresantului
$\varkappa$ — raportul căldurilor specifice
χ — raportul dintre cea mai mare și cea mai mică dimensiune a unui vas
ω — ordinul de reacție
$\bar{\omega}$ — factorul acentric

Scanned with OKEN Scanner

1.

Reacțiile dintre gaze, vapori sau pulberi cu oxigenul

1.1. INTRODUCERE

Substanțele combustibile, sub formă gazoasă, de vapori, ceață, pulbere, sau hibride * în amestec cu oxigenul concentrat sau diluat cu azot și în unele cazuri, cu alți oxidanți, de exemplu halogenii, ozonul, sau singure, prin autodescompunere etc. reacționează la temperaturi ridicate, cu viteză mare și degajă cantități importante de căldură. În cele mai multe cazuri, reacția de oxidare a combustibililor este însoțită de emisie de lumină.

Pentru ca reacția dintre combustibili și oxidanți să aibă loc, o condiție necesară este ca amestecul să fie omogen, să fie într-un anumit raport și să se amorseze printr-o încălzire locală pînă la temperatura de aprindere.

Procesele de ardere au numeroase aplicații industriale, pentru fabricarea unor produse chimice, pentru producerea energiei termice și pentru încălzire.

Arderea propriu-zisă reprezintă fenomenul normal, condus în anumite limite și supravegheat cu dispoziție și aparate de măsură și reglare, în reactoare industriale, focare cu gaze și lichide pulverizate sau pulberi, dozate în amestec cu oxigen sau aer, uneori și cu alte adaosuri (abur, inerte, catalizatori, inițiatori etc.). Exploziile reprezintă de cele mai multe ori cazuri anormale, scăpate de sub controlul automat sau uman, care se produc cu viteze considerabile și provoacă de multe ori avarii, daune materiale și pierderi de vieți omenești.

---

* Amestecurile *hibride* sînt formate din gaze sau vapori, ori pulberi, ceață, nori combustibil și oxigen, cu sau fără inerte.

Scanned with OKEN Scanner

Înțelegerea acestor fenomene, denumite generic explozii, se poate face, după ce se cunoaște bine fenomenul de combustie și factorii care-l condiționează. Acesta este și motivul pentru care, în capitolul 1, se prezintă succint fenomenul de ardere cu viteză normală și posibilitățile de trecere spre explozii sau detonații.

1.2. PRINCIPALELE NOȚIUNI PRIVIND PROCESELE DE ARDERE NORMALĂ, DEFLAGRAȚIA ȘI DETONAȚIA

Arderea este oxidarea rapidă a combustibililor la temperaturi înalte. În procesul de ardere, ca în orice proces de oxidare, iau parte două substanțe active: combustibilul (denumit și carburant care este substanța ce urmează a fi oxidată (arsă) și oxidantul (denumit și comburant).

Flacăra poate fi definită ca o masă de gaze, care emite radiații electromagnetice ca urmare a unor reacții exoterme, ce produc o rapidă creștere a temperaturii.

Frontul flăcării este suprafața dintre regiunea luminoasă și cea întunecoasă a gazului nears.

Temperatura de aprindere, specifică fiecărui combustibil, este cea mai mică temperatură la care amestecul omogen se aprinde printr-un mijloc oarecare (încălzire, comprimare adiabatică, scînteie electrică, capse detonante, aprindere cu flacără ș.a.).

Particulele solide se clasifică în mod convențional, după mărime, în fum, praf, pulberi și granule * [2]. Se admite că fumul are mărimea particulelor sub 1 micron (10^{-3} mm), praful peste un micron, iar pulberea sub 1 000 microni (de cele mai multe ori, particulele avînd diametrul de circa 100 microni). În sfîrșit, granulele sînt considerate particulele care au diametrul mai mare de 1 mm, nu prea frecvent folosite în această lucrare, decît uneori cu referire la rumegușul de lemn, granule de material plastic ș.a.

Explozibil și *explozibilitate* sînt termeni care exprimă susceptibilitatea amestecurilor de gaze, de pulberi sau a amestecurilor acestora cu aerul, cu oxigenul sau alți oxidanți, de a produce explozii sau detonații, pentru a se diferenția de „explozivi" sau de substanțe solide ori lichide explozive sau detonante, care nu fac obiectul acestei lucrări.

Explozia este un termen general, care corespunde unei degajări mari, instantanee de căldură (sau creșterii rapide a presiunii). Se produc uneori

* Cunoscut și sub denumirea de „grit".

Scanned with OKEN Scanner

confuzii între exploziile obișnuite, ca de exemplu spargerea unui recipient cu azot, din cauza suprapresiunii, sau a ruperii unei suduri neconforme și explozia unui amestec de gaze explozibile, care prin aprindere (amorsare) conduc o „undă explozivă" în acest mediu și provoacă creșterea rapidă a temperaturii și/sau a presiunii. Explozia produsă prin combustia rapidă a unui amestec explozibil (de gaze combustibile, de pulberi combustibile, sau de amestecurile acestora cu oxidanții), care se propagă cu viteze subsonice (de ordinul zecilor sau în jurul a 100 m/s) este denumită convențional și „deflagrație". [2,4]

Detonația este arderea ultrarapidă a amestecurilor combustibile, care se propagă cu viteze supersonice, de ordinul kilometrilor pe secundă, și care este însoțită de o „undă de șoc". În instalațiile industriale nu se cunosc detonații stabile în pulberi.

Incendiile presupun o ardere normală a unor cantități mari de substanțe combustibile, ca urmare a unor aprinderi din diverse motive, între care sînt mai ales detonațiile și deflagrațiile.

1.3. FLACĂRA

Există în general o idee asupra semnificației noțiunii de flacără, dar este destul de greu să se găsească expresia potrivită pentru a o defini.

De cele mai multe ori, noțiunea de flacără este asociată cu emisiunea de lumină. Într-adevăr, doar puține flăcări, ca de exemplu, cea a hidrogenului care arde cu aer curat, lipsit de praf, sînt neluminoase. Lumina emisă de flacără este utilă în determinarea poziției și frontului flăcării care, la rîndul său, este importat în determinarea vitezei de ardere. Emisiunea de lumină a flăcării, ca și absorbția radiației de către gazele flăcării calde, oferă multe metode de măsurarea temperaturii gazelor și de studiere a stării de echilibru în gazele care reacționează. Aceste lucruri arată că emisiunea de lumină este una din cele mai caracteristice proprietăți ale flăcării și cea mai folosită pentru a se cunoaște cît mai mult posibil despre procesele din flacără.

O altă proprietate generală a flăcării este creșterea rapidă a temperaturii, de obicei cu circa 1 000°C. Bineînțeles că această proprietate generează necesitatea măsurării și calculării temperaturii finale a gazelor de ardere, cît și a gradientului de temperatură la trecerea prin zona de reacție a flăcării.

Într-adevăr, cele mai multe flăcări sînt calde. Unele excepții, ca de exemplu oxidarea fosforului și „flăcările reci" ale unor hidrocarburi care pot da anumite „luminescențe" la temperaturi cuprinse între 200 și 400°C datorate unor reacții de oxidare intermediare (de exemplu

Scanned with OKEN Scanner

aldehide, cetone etc.), fără creșteri notabile de temperatură, nu vor fi incluse în categoria flăcărilor.

Flăcările se asociază, în general, cu procesele de oxidare. Sînt însă și excepții de la această asociere, ca de exemplu descompunerea autotermă a acetilenelor. Arderea hidrogenului cu clor, pentru formarea acidului clorhidric, dă aceeași flacără sclipitoare ca și la arderea compușilor organici, are aceeași bandă caracteristică a spectrului moleculelor biatomice ca C_2 și CH și se consideră în aceeași categorie cu flăcările oxidative cu oxigen.

În sfîrșit, flăcările se asociază cu reacțiile foarte exoterme dintre gaze, lichide sau pulberi cu oxidanți.

Pe baza celor de mai sus, flacăra poate fi definită ca o masă de gaze, care emite radiații electromagnetice, ca urmare a unor reacții exoterme ce produc o rapidă creștere a temperaturii.

Arderea este oxidarea rapidă a combustibililor, la temperaturi înalte, iar frontul flăcării este suprafața dintre regiunea luminoasă și cea întunecoasă a gazului nears. Delimitarea precisă a acestor zone este dificilă din cauza turbulenței și a neomogenității amestecului.

1.3.1. Clasificarea flăcărilor

Flăcările pot fi staționare sau explozive (care se deplasează în amestecul combustibil).

Flăcările staționare. Aceste flăcări se caracterizează printr-o „poziție relativă" constantă a frontului de ardere, față de elementul care conduce fluxul gazos (țeavă, duză etc.). Stabilitatea relativă a frontului flăcării se realizează prin ajustarea corespunzătoare a debitului de amestec sau a combustibilului.

Flăcările staționare sînt *flăcări cu preamestec* și *flăcări de difuziune.* Pentru obiectul lucrării, interesează mai ales flăcările cu preamestec de gaze, vapori, ceață, pulberi cu oxidanți.

Flăcările cu preamestec presupun contactarea combustibilului și a oxidantului într-un dispozitiv de amestecare, urmat de o amestecare fină prin difuziune (în difuzor) și apoi injectarea amestecului în camera de ardere, cu o viteză potrivită pentru a se menține o flacără staționară. Cele două alternative la flacăra staționară sînt:

— creșterea vitezei gazului peste viteza de ardere, care se manifestă mai întîi prin desprinderea flăcării și deplasarea ei în direcția curgerii, pînă la stingere;

— întoarcerea flăcării în difuzor și amestecător, cu producerea unei deflagrații care poate distruge aparatul de ardere.

Scanned with OKEN Scanner

Flăcările de difuziune. La flăcările de difuziune, combustibilul este ars pe măsură ce vine în contact cu aerul. Procesul de ardere este determinat în principal de viteza de interdifuziune a aerului și a combustibilului. Combustibilul care iese din orificiul de injecție, indiferent de debitul său, produce un jet sub un unghi de aproximativ 23° care, pe măsura lărgirii acestui con de injecție, atinge pereții camerei de ardere și produce o zonă de recirculare, care favorizează difuziunea celor doi reactanți [6].

Viteza de ardere este determinată de viteza de difuziune și de amestecare; nu poate fi vorba de a măsura o viteză de ardere, la flăcările de difuziune.

Flăcările explozive. Arderile explozive au loc în amestecuri omogene de combustibili și oxidanți, în care frontul flăcării se propagă cu mare viteză prin amestec. Dacă amestecul combustibil se găsește în spații largi, creșterea presiunii, ca urmare a producerii exploziei, este neînsemnată (flăcări explozive la presiune constantă) sau poate deveni importantă, dacă volumul în care are loc explozia este mic (explozii în volum constant).

Deflagrațiile și detonațiile se produc prin înaintarea frontului flăcării în masa de gaz combustibil, fără ca gazul să curgă în sens opus ca la flăcările staționare. Propagarea frontului de flacără se face la început cu o viteză crescătoare, apoi, funcție de tipul exploziei, rămîne relativ constantă.

1.3.2. Mecanismul arderii

Flăcările se propagă numai prin acele amestecuri care sînt capabile să reacționeze suficient de repede ca să fie considerate cu caracter „exploziv". Într-adevăr, expresia „explozie" este destinată să simbolizeze o reacție foarte rapidă.

Viteza de reacție și dependența ei de temperatură. Toate reacțiile chimice, inclusiv cele de ardere, se produc cu o viteză finită, dependentă de condițiile din sistem. Cele mai importante condiții sînt concentrația și temperatura, precum și prezența unor catalizatori sau a inhibitorilor [4].

Viteza de reacție poate fi exprimată în funcție de concentrația oricărui reactant sau a oricărui produs de reacție. Altfel spus, conceptul de viteză de reacție exprimă cantitatea de substanță care intră în reacție în unitatea de timp.

Această definiție este însă ambiguă, deoarece mai multe substanțe participă la reacție, ca substanțe inițiale, ca produse intermediare sau ca produse finite. Este necesar să se vorbească despre viteza de reacție

Scanned with OKEN Scanner

cu referire la un anumit component și nu la procesul chimic în general. Schimbarea cantității din acest component este exprimată în mod curent de numărul de moli (N_A). Schimbarea acestui număr în unitatea de timp este dată de relația: $dN_A/d\tau$. Pentru procese în faza omogenă, ca cel al combustiei explozive, volumul sistemului este folosit ca o caracteristică a volumului inițial de reactanți. Pentru procesele catalitice, masa de catalizator înlocuiește volumul de reacție.

Viteza de reacție a unui proces chimic în fază omogenă, cu referire la un anumit component A, este definită ca schimbările în cantitatea din acest component (numărul de moli) pe unitatea de timp și de volum:

$$r_A = \frac{1}{V_R} \cdot \frac{dN_A}{d\tau} \tag{1.1}$$

Pentru reacția de forma generală:

$$aA + bB \rightleftarrows rR + sS + \ldots \tag{1.2}$$

în care se combină a molecule din A cu b molecule din B pentru a da r molecule din produsul R și s molecule din S etc. ..., viteza de reacție de la stînga la dreapta este:

$$r = k a_A^a a_B^b \tag{1.3}$$

și de la dreapta la stînga:

$$r' = k' a_R^r \cdot a_S^s \ldots \tag{1.4}$$

în care: a_A, a_B, a_R ... sînt activitățile (sau concentrațiile) speciilor A, B, R, S ... și k, k' — constantele de viteză.

Viteza globală a procesului este dată de diferența celor două viteze.

Viteza de reacție este influențată de temperatură, prin intermediul constantei de viteză, după ecuația lui Arrhenius:

$$k = Ae^{-E/RT} \tag{1.5}$$

în care: A este un factor de proporționalitate, caracteristic sistemului, denumit factor de frecvență, factor sferic sau preexponențial și E — energia molară de activare.

La fiecare creștere cu aprox. 10 K, constanta de viteză se dublează. Viteza de reacție scade însă cu creșterea conversiei, din cauza diluției reactanților.

Termenul de mecanism de ardere se referă la modul în care combustibilul se transformă printr-o reacție chimică, în produse de ardere.

Scanned with OKEN Scanner

Explicarea fenomenului de ardere cu ajutorul teoriei cinetice, prin ciocnirea simultană, în proporție stoechiometrică a reactanților, nu este satisfăcătoare. Dacă se consideră reacția:

$$C_8H_{16} + 12O_2 = 8CO_2 + 8H_2O$$

se observă că ar fi necesară ciocnirea a 13 molecule deodată, pentru a avea loc reacția. Ori probabilitatea matematică de ciocnire simultană a mai mult de trei molecule, în cîteva milionimi de secundă este neglijabilă.

Singura posibilitate de producere a reacțiilor rapide, ca cele din procesele de ardere la care iau parte mai multe molecule, este reacția în lanț, pornind de la substanțele inițiale și continuînd pînă la produsele finale.

Procesele chimice autosusținătoare, care constau într-o serie de diferite reacții, în care produsele intermediare se formează într-o etapă și se transformă în cea următoare, sînt cunoscute sub denumirea de reacții în lanț.

Mecanismul arderii, explicat prin reacții în lanț, presupune formarea în timp extrem de scurt a atomilor cu mare energie de reacție (O, H) a radicalilor liberi ($OH^{\bullet}$; $CHO^{\bullet}$; $CH_3^{\bullet}$; etc.) sau a altor compuși organici (CH_2O), care fiind foarte activi, reacționează cu moleculele de gaz, din care rezultă produși finali de ardere, simultan cu generarea altor radicali sau atomi cu energie de reacție ridicată.

În felul acesta, reacția este susținută de centrele active care sînt generate tot timpul, procesul are loc din aproape în aproape, în lanț, iar reacția încetează cînd lanțul se întrerupe datorită ciocnirii atomilor sau moleculelor active cu altă substanță, care absoarbe energie [5].

Acest mecanism de reacție în lanț explică și fenomenele combustiei explozive, prin reacțiile în lanț ramificate, care presupun înmulțirea centrelor active după fiecare ciocnire. Analizele spectroscopice ale zonei de reacție și a frontului flăcării arată prezența acestor produse intermediare active, confirmînd teoria arderii prin reacții în lanț.

Pentru a ilustra cele de mai sus, se consideră reacția dintre Br_2 și H_2 explicată de Bodenstein prin următorul mecanism:

$$Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br^{\bullet} \qquad \text{— treapta de inițiere a lanțului}$$

$$\left.\begin{aligned} Br^{\bullet} + H_2 &\xrightarrow{k_2} HBr + H^{\bullet} \\ H^{\bullet} + Br_2 &\xrightarrow{k_3} HBr + Br^{\bullet} \\ H^{\bullet} + HBr &\xrightarrow{k_4} H_2 + Br^{\bullet} \end{aligned}\right\} \qquad \text{— treapta de continuare a lanțului}$$

$$2Br^{\bullet} \xrightarrow{k_5} Br_2 \qquad \text{— treapta de rupere a lanțului}$$

Energia legăturii moleculei de brom este de 46 kcal/mol iar a hidrogenului de 104 kcal/mol. În consecință, totdeauna, la temperaturi foarte ridicate, disocierea moleculei de brom inițiază formarea lanțului.

Scanned with OKEN Scanner

Inițierea reacției $H_2—Br_2$ poate fi făcută și fotochimic, la temperatura ambiantă, folosind o lumină cu lungime de undă foarte scurtă, care are $h\nu$ suficient de ridicat pentru a rupe legătura Br—Br. Este posibil să se măsoare numărul de legături rupte și să se determine numărul de moli de HBr formați. Raportul dintre numărul de moli de HBr formați pe atomul de brom creat este numit „randament fotochimic" și la temperatura ambiantă el are valoarea HBr/Br $\sim$ 0,01 iar din cauză că reacția $Br^{\cdot} + H_2 \rightarrow HBr + H^{\cdot}$ este endotermă și lentă, reacția nu are caracter exploziv.

Prin efectul reacției de recombinare, datorită unui al treilea participant la reacții (de exemplu efectul de perete) notat cu M, are loc reacția:

$$M + 2Br^{\cdot} \longrightarrow Br_2 + M$$

care determină caracterul general al sistemului de reacție [2,4].

Reacția dintre hidrogen și oxigen. Mecanismul reacției termice dintre hidrogen și oxigen este în prezent bine cunoscut. În amestecul de hidrogen și oxigen se consideră că prezența radicalului OH sau a atomilor de hidrogen ar putea să rezulte din următorul ciclu de reacții [1]:

$$OH^{\cdot} + H_2 \longrightarrow H_2O + H^{\cdot}$$
$$H^{\cdot} + O_2 \longrightarrow OH^{\cdot} + O^{\cdot}$$
$$O^{\cdot} + H_2 \longrightarrow OH^{\cdot} + H^{\cdot}$$

Reacțiile dintre hidrocarburi și oxigen. Mecanismul de reacție recent sugerat pentru oxidarea hidrocarburilor (Walsh, Semenov) este în prezent prin formarea radicalului peroxid ($RO_2^{\cdot}$) care explică și limitele de explozie și prezența unor intermediari cunoscuți.

$RH + O_2 \xrightarrow{1} R^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$	inițierea lanțului
$R^{\cdot} + O_2 \xrightarrow{2} RO_2^{\cdot}$	propagarea lanțului
$R^{\cdot} + O_2 \xrightarrow{3}$ olefină $+ HO_2^{\cdot}$	
$RO_2^{\cdot} + RH \xrightarrow{4} ROOH + R^{\cdot}$	
$RO_2^{\cdot} \xrightarrow{5} R'CHO + R''O^{\cdot}$	
$HO_2^{\cdot} + RH \xrightarrow{6} H_2O_2 + R^{\cdot}$	
$ROOH \xrightarrow{7} RO^{\cdot} + OH^{\cdot}$	degenerarea ramificării
$R'CHO + O_2 \xrightarrow{8} R'CO^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$	
$RO_2^{\cdot} \xrightarrow{9}$ distrugere	terminarea lanțului

Scanned with OKEN Scanner

Conceptul de degenerare a lanțului intervine din cauza întîrzierii descompunerii speciilor respective în reacțiile (7) și (8). Astfel, dacă un radical este consumat pentru a forma reactanți în reacțiile (7) și (8) nu se mai formează și alți reactanți înainte ca acestea să se distrugă [4].

Metanul prezintă o serie de particularități în procesul de oxidare, deoarece prima legătură C—H necesită o energie de rupere mai mare decît alte hidrocarburi, și cu atît mai mult a doua legătură C—H, care are nevoie de o energie cu mult mai mare decît cea din al doilea atom de carbon din hidrocarburile cu catenă mai lungă. Din această cauză, amestecurile de metan cu aer sau cu oxigen se aprind mai greu (la temperaturi mai ridicate) decît ale altor hidrocarburi, iar cracarea metanului necesită cea mai mare cantitate de căldură în comparație cu hidrocarburile omoloage.

Cea mai simplă schemă care ar putea explica oxidarea la temperaturi scăzute a metanului (formează formaldehidă și nu acetaldehidă, care este susceptibilă de a forma lanțuri ramificate) este următoarea [3,4]:

$$CH_4 + O_2 \xrightarrow{1} CH_3^{\bullet} + H_2O \qquad \text{inițiere de lanț}$$

$$\left.\begin{aligned} CH_3^{\bullet} + O_2 &\xrightarrow{2} CH_2O + OH^{\bullet} \\ OH^{\bullet} + CH_4 &\xrightarrow{3} H_2O + CH_3^{\bullet} \\ OH^{\bullet} + CH_2O &\xrightarrow{4} H_2O + HCO^{\bullet} \end{aligned}\right\} \text{propagare de lanț}$$

$$CH_2O + O_2 \xrightarrow{5} HO_2^{\bullet} + HCO^{\bullet} \qquad \text{ramificare lanț}$$

$$\left.\begin{aligned} HCO^{\bullet} + O_2 &\xrightarrow{6} CO + HO_2^{\bullet} \\ HO_2^{\bullet} + CH_4 &\xrightarrow{7} H_2O_2 + CH_3^{\bullet} \\ HO_2^{\bullet} + CH_2O &\xrightarrow{8} H_2O_2 + HCO^{\bullet} \end{aligned}\right\} \text{propagare de lanț}$$

$$\left.\begin{aligned} OH^{\bullet} &\xrightarrow{9} \text{perete} \\ CH_2O &\xrightarrow{10} \text{perete} \end{aligned}\right\} \text{rupere de lanț}$$

Prima reacție este lentă, așa cum s-a arătat mai sus, următoarele două, precum și (5) și (7) fiind reacții de radical, sînt rapide.

Reacțiile (4) și (8) introduc radicalul formil, a cărui existență este cunoscută în schema combustiei la temperaturi scăzute. Combustia la temperaturi ridicate presupune și oxidarea CO la CO_2, dar aceasta încetinește viteza de oxidare a metanului.

Hidrocarburile parafinice superioare au un mecanism de ardere ceva mai complex, din cauza marii instabilități a alchilradicalilor superiori și a varietății mai mari a produselor secundare care se pot forma.

Scanned with OKEN Scanner

La temperaturi ridicate, se acceptă că prima reacție este între radicalul $OH^{\cdot}$ și combustibil:

$$OH^{\cdot} + RH \longrightarrow R^{\cdot} + H_2O$$

Treapta de inițiere este evident descompunerea moleculei de hidrocarbură, pentru a forma radicalul alchil:

$$RH + O \longrightarrow R^{\cdot} + OH^{\cdot}$$

Radicalii $OH^{\cdot}$ reacționează cu hidrocarbura în continuare, după schema:

$$OH^{\cdot} + C_nH_{2n+2} \longrightarrow H_2O + C_nH_{2n+1} \longrightarrow C_{n-1}H_{2n-2} + CH_3^{\cdot}$$

Hidrocarburile aromatice ard după următorul mecanism:

$$C_6H_6 + O_2 \longrightarrow C_6H_5O^{\cdot} + OH^{\cdot}$$

$$C_6H_5^{\cdot} + O_2 \longrightarrow C_6H_5OO^{\cdot}$$

$$C_6H_5OO^{\cdot} + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5O^{\cdot} + OH^{\cdot} + C_6H_5^{\cdot}$$

$$C_6H_5O^{\cdot} + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5OH + C_6H_5^{\cdot}$$

O reacție $HO_2^{\cdot}$ cu benzenul pentru a da H_2O_2 nu a fost detectată la arderea benzenului. Nu există diferențe fundamentale la arderea benzenului față de alte hidrocarburi, doar o perioadă de inducție mult mai lungă, din cauza greutății de a scoate primul hidrogen din moleculă.

Mecanismul arderii pulberilor. Arderea particulelor solide în aer sau oxigen este un proces destul de complex, dacă se ține seama de variația diametrului lor și, de multe ori, de depunerile de cenușe de pe suprafață, care împiedică difuziunea oxidantului spre locul arderii.

Problema se complică și mai mult dacă din reacția dintre particula solidă și oxidantul gazos, pot rezulta produse gazoase, lichide sau solide, sau mai multe deodată.

După natura reacției chimice care are loc la arderea particulelor solide, se disting următoarele procese gaz-solid [8, 5].

Reacții eterogene care se desfășoară la suprafața solidului și se întîlnesc în cazul solidelor cu porozitate redusă sau la reacțiile la care viteza de difuziune este mai mică decît cea de reacție. În acest caz, reacția are loc numai la suprafață și progresează lent către miezul granulei solide, care se micșorează treptat.

Reacții omogen distribuite au loc atunci cînd porozitatea solidului este mai mare și lasă să treacă cu ușurință reactantul gazos și produsele de reacții la și de la locul reacției.

Scanned with OKEN Scanner

Reacții cu transformarea fazei solide. Transformările fazei solide în fază lichidă și mai ales gazoasă au loc la reacțiile exoterme, cînd, din cauza conductivității termice reduse, solidul se poate topi sau volatiliza.

În jurul solidului nereacționat are loc o reacție omogenă gaz-gaz a cărei căldură ajută, la rîndul său, la o volatilizare continuă a fazei solide.

În toate aceste cazuri, în timpul reacției gaz-solid, se întîlnesc următoarele etape succesive:

— difuziunea oxidantului din amestecul gazos spre suprafața particulei solide;

— pătrunderea oxidantului prin stratul de cenușe spre suprafața de reacție;

— reacția propriu-zisă;

— difuziunea produselor de reacție de pe suprafața de reacție, în stratul gazos;

— difuziunea din stratul gazos în fluxul principal de gaze.

Toate aceste trepte trebuie să se desfășoare cu aceeași viteză în procesul de ardere; viteza cea mai mică a oricăreia din cele cinci faze va fi și viteza globală a procesului (treapta determinantă a vitezei).

În ceea ce privește relația dintre timpul necesar pentru arderea completă a particulelor și mărimea lor, s-au stabilit următoarele [5]:

— dacă difuziunea prin filmul de gaz este treapta determinată de viteză, atunci:

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \left[\frac{R_2}{R_1}\right]^{1,5\div 2} \tag{1.6}$$

— dacă difuziunea prin cenușă este treapta determinantă:

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \left[\frac{R_2}{R_1}\right]^{2} \tag{1.7}$$

— dacă reacția chimică este treapta determinantă:

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{R_2}{R_1} \tag{1.8}$$

în care: τ_1 și τ_2 sînt timpii de reacție, în s și R_1, R_2 — razele particulelor, în m.

Fără îndoială, fiind vorba de particule cu diametre foarte mici, de ordinul micronilor, și cu o suprafață specifică extraordinar de mare, procesul de ardere (fiind legat direct de suprafața expusă pentru reacții) se desfășoară aproape instantaneu. La pulberile de materiale plastice de exemplu, nu se formează straturi de cenușă, viteza de reacție nefiind „frînată" de acest strat.

Scanned with OKEN Scanner

1.3.3. Propagarea flăcării

Prin conceptul de viteză a flăcării se înțelege înaintarea unui front de flacără într-un amestec combustibil. În mod obișnuit, cifrele care indică viteza de ardere se dau pentru presiunea și temperatura ambiantă și, fără să se țină seama de factorii exteriori ca de exemplu efectul peretelui sau al radiației de căldură.

Mecanismul înaintării unui front de flacără rezultă din combinarea a trei factori și anume, reacția, transferul de energie prin convecție și transferul de energie prin conducție. La flăcările stabile care nu se deplasează în spațiu, direcția transferului de căldură este contrară celei de curgere. Prin transferul de căldură se înțelege în afară de conducția căldurii și difuziunea radicalilor liberi și a moleculelor de gaze arse în curentul amestecului.

Viteza flăcării, denumită și viteza de ardere sau viteză de combustie normală, este viteza de ardere laminară a unui amestec combustibil de gaze.

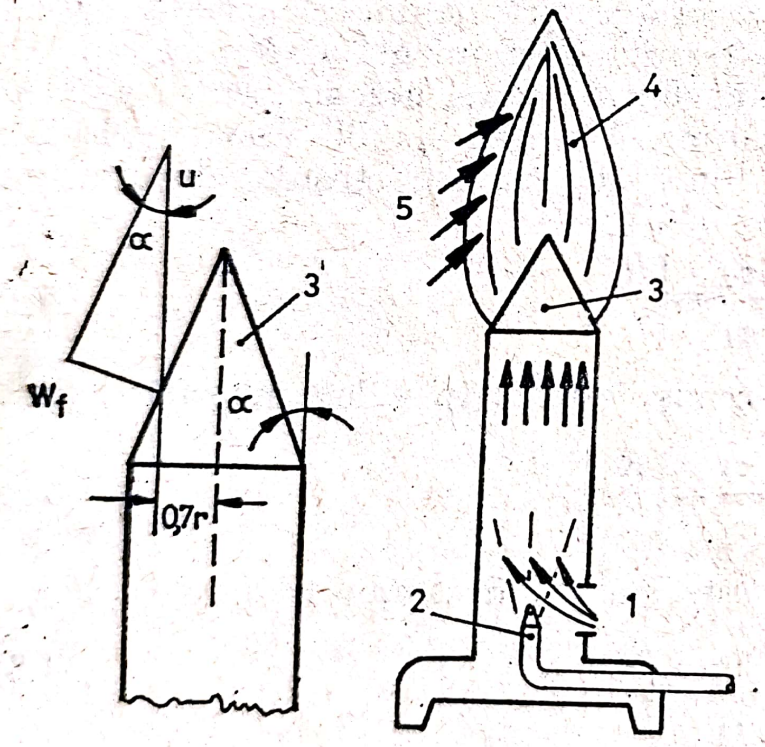


Fig. 1.1. Elementele becului Bunsen și metoda de măsurare a vitezei flăcării:

1 — aer primar; 2 — duză pentru combustibil; *3* — conul interior al flăcării; *4* — conul exterior; *5* — aer secundar prin difuziune.

Dacă se ține seama de modul de propagare al flăcării la becul Bunsen și de elementele sale (fig. 1.1), ecuația care definește viteza flăcării, w_f, în orice punct al frontului flăcării este:

$$w_f = u \sin \alpha \qquad (1.9)$$

în care: u este viteza amestecului combustibil și α — unghiul pe care frontul flăcării îl face cu direcția de înaintare a amestecului combustibil, cu normala.

Scanned with OKEN Scanner

Viteza spațială a flăcării este componenta vectorilor vitezei gazului și a vitezei de ardere. La flăcările staționare, viteza spațială este nulă.

Metodele teoretice de calcul a vitezei laminare de ardere se pot împărți în trei categorii : teorii termice, teorii de difuziune și teorii mixte.

Cea mai veche teorie este cea termică, a lui Mallard și Le Châtelier, datînd din 1885, care consideră că transferul de căldură înapoi spre gazul nears este mecanismul care controlează propagarea flăcării. În consecință, o ecuație a energiei este baza teoretică a teoriei termice.

Teoria termică de calcul a vitezei flăcării laminare a fost îmbunătățită de Zeldovici și Frank—Kamenetscki și exprimată într-o formă îmbunătățită de Semenov în 1951. Această teorie include și difuziunea moleculelor simultan cu transferul de căldură, însă nu și a atomilor și a radicalilor liberi.

Teoria difuziunii particulelor a fost enunțată prima dată de Lewis și von Elbe în 1934, iar Tanford și Pease în 1947 stabilesc că este mult mai importantă difuziunea radicalilor decît gradientul de temperatură considerat determinant în teoria termică.

După teoria termică, cu cît temperatura ambiantă este mai ridicată, cu atît temperatura finală va fi mai mare și, în consecință, viteza de reacții și respectiv viteza de ardere mai mari.

După teoria difuziunii, cu cît temperatura de ardere va fi mai ridicată, disocierea va fi mai mare, concentrația radicalilor va fi de asemenea mare, ceea ce va conduce la viteze de ardere importante.

Pentru explicarea și susținerea conceptului de difiziune, s-a arătat efectul adaosului de vapori de apă la măsurarea vitezei de ardere a amestecului $CO—O_2$. La temperaturi ridicate este cunoscut faptul că apa este o sursă de radicali hidroxil, care facilitează o reacție rapidă și explică bine teoria difuziunii.

Pe de altă parte, Hirschfelder a constatat că la arderea cianogenului cu oxigen produsele de reacție sînt CO și N_2. Legăturile $C{=}O$ și $N{\equiv}N$ sînt greu de rupt și formarea unor radicali este neimportantă, ceea ce duce la concluzia că efectele termice sînt predominante. Prin urmare, concluzia este că trebuie urmată teoria termică și să se includă difuziunea tuturor particulelor în interiorul și în afara zonei flăcării. Această teorie, cuprinzătoare a ambelor variante, termică și de difuziune, a fost dezvoltată de Hirschfelder și alții în 1954.

1.3.3.1. **Teoria lui Mallard și Le Châtelier.** Acest principiu pornește de la ideea egalității între căldura necesară preîncălzirii amestecului de la T_0 la T_a și cea transferată din zona 2 (v. fig. 1.2). Notînd cu δ

grosimea zonei de reacție, panta dreptei temperaturii va fi aproximativ $(T_f - T_a)/\delta$, iar bilanțul termic va fi [4, 7]:

$$\bar{c} \cdot m \cdot (T_a - T_0) = \lambda (T_f - T_a)/\delta \qquad (1.10)$$

în care: $\bar{c}$ este căldura specifică medie a gazelor;
m — debitul gazelor care intră în zona de ardere;
λ — coeficientul de conducție termică.

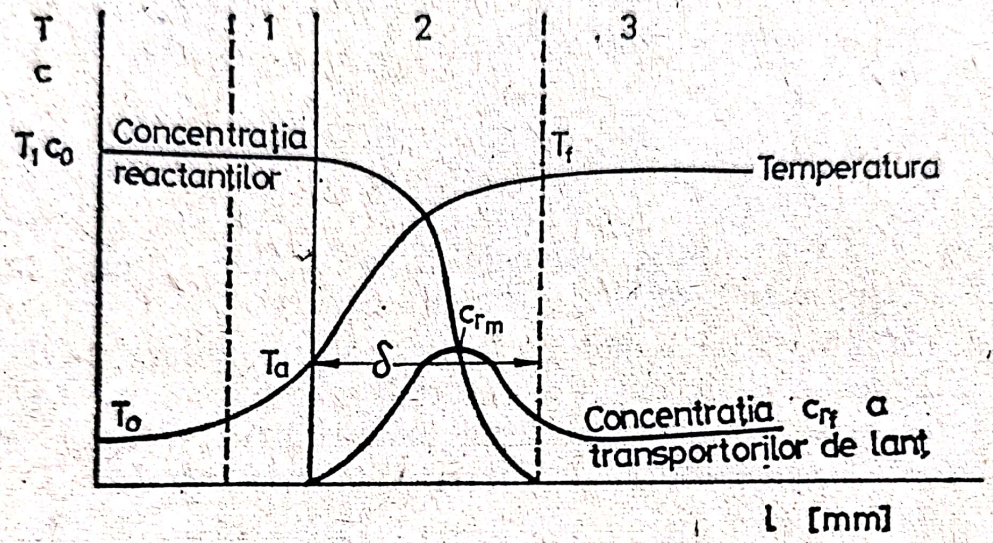


Fig. 1.2. Schema de propagare a flăcării:
1 — zona de preîncălzire; *2*(δ) — zona de reacție; *3* — zona de recombinare; T_0 — temperatura inițială; T_a — temperatura de aprindere; T_f — temperatura flăcării; c_{r_m} — concentrația maximă a transporturilor de lanț.

Debitul gravimetric, m, se poate calcula cu ajutorul relației:

$$m = \rho S u = w_f \rho S \qquad (1.11)$$

în care ρ este densitatea și S este secțiunea de curgere a gazelor.

Deoarece gazele nearse intră perpendicular pe unda de combustie, s-a considerat $u = w_f$. În acest caz, ecuația (1.10) devine:

$$\rho w_f \bar{c}(T_a - T_0) = (T_f - T_a)/\delta$$

$$w_f = \frac{\lambda (T_f - T_a)}{\bar{c}(T_a - T_0)\,\delta} \qquad (1.12)$$

În ecuația (1.12), pentru a determina viteza de ardere, este necesar să se cunoască lungimea zonei de ardere, δ; aceasta se poate calcula cu ajutorul ecuației:

$$\delta = w_f \tau = w_f \frac{1}{d\varepsilon/d\tau} \qquad (1.13)$$

în care τ este timpul de reacție și ε este fracția molară.

Scanned with OKEN Scanner

Înlocuind în ecuația (1.12) se obține:

$$w_f = \left[\frac{\lambda (T_f - T_0)\, d\varepsilon}{\bar{c}(T_a - T_0)\, d\tau}\right]^{0,5} \sim (\alpha r)^{0,5} \qquad (1.14)$$

în care $\alpha = \lambda/\rho\bar{c}$, este difuzia termică și r este viteza de reacție.

Dacă viteza de reacție este înlocuită cu expresia corespunzătoare din ecuația lui Arrhenius, într-o aproximație se poate considera că:

$$w_f \sim \left(e^{-\frac{E}{RT_f}}\right)^{0,5} \qquad (1.15)$$

În care efectul variației temperaturii inițiale a amestecului se regăsește în influența pe care o are asupra temperaturii flăcării, T_f. Se menționează totuși că efectul preîncălzirii cu cîteva sute de grade a amestecului are o influență mult mai mică asupra temperaturii flăcării.

1.3.3.2. **Teoria lui Zeldovici, Frank-Kamenetschi și Semenov.** La determinarea vitezei flăcării laminare, s-a plecat de la *metoda Mallard-Le Châtelier*, în care s-a ținut seama de efectul atomilor și al radicalilor la transferul de căldură din flacără, înapoi spre gazul proaspăt.

De asemenea, ținînd seama că viteza de reacție este o funcție exponențială de temperatură (ec. lui Arrhenius) S e m e n o v consideră că temperatura de aprindere, acea peste care aproape toate reacțiile sînt posibile, este foarte aproape de temperatura flăcării, găsind următoarea formă pentru reacții de ordinul 1:

$$w_f = \left\{\frac{2\lambda_f (c_{pf})\, A}{\bar{c}^2}\left(\frac{T_0}{T_f}\right)\left(\frac{n_r}{n_p}\right)\left(\frac{A}{B}\right)\left(\frac{RT_f^2}{E}\right)^2 \frac{e^{-\frac{E}{RT_f}}}{(T_f - T_0)^2}\right\}^{0,5} \qquad (1.16)$$

în care: A este termenul preexponențial din ecuația lui Arrhenius;
n_r și n_p sînt numărul de moli de reactanți și produși;
$A/B = \lambda/c_p/D\rho$, D fiind coeficientul de difuziune;
$\bar{c}$ — căldura specifică medie între T_a și T_f.

În mod similar se poate scrie ecuația și pentru reacții de ordinul 2.

1.3.4. Măsurarea vitezei de ardere

În prezent, măsurarea vitezei de ardere prin diverse metode, nu mai prezintă un interes așa de mare, deoarece sînt suficiente datele de literatură care stau la dispoziție; cazurile foarte limitate ale produselor noi sau cele speciale, ca de exemplu amestecurile sărace din motoarele cu explozie, au revitalizat în ultimul timp metodele de măsurarea vitezei de ardere.

Scanned with OKEN Scanner

Cele mai importante metode pentru determinarea vitezei de ardere sînt următoarele:

Metoda becului Bunsen. Viteza flăcării a fost definită ca viteza cu care gazele nearse se deplasează prin unda de combustie în direcție normală pe undă. Dacă se consideră vectorii vitezelor gazului și de ardere din fig. 1.1 se ajunge la relația (1.9). Dacă se măsoară conul flăcării vizibile de la becul Bunsen și i se calculează suprafața laterală, și debitul de gaz proaspăt care-l alimentează, atunci viteza flăcării este dată de relația (1.17), în cm/s:

$$w_f = \frac{V \text{ cm}^3/\text{s}}{S \text{ cm}^2} \tag{1.17}$$

Dacă se introduce pulbere de magneziu metalic în gazul proaspăt și se fac fotografii Schlieren, se observă că măsurătorile pentru dimensiunile conului sînt suficient de exacte.

Metoda becului Bunsen are două dezavantaje și anume: nu se poate înlătura efectul de perete și, în unele cazuri, nu se poate asigura nici sursa foarte constantă de gaze.

Metoda bulei de săpun. Această metodă constă în umplerea unei bule de săpun cu amestecul combustibil și aprinderea sa cu ajutorul unei scîntei electrice. În momentul începerii combustiei, pe măsură ce frontul flăcării înaintează spre gazul nears, din cauza temperaturii și eventual a creșterii volumului gazelor de ardere, gazul proaspăt are o mișcare spre exterior. Se poate scrie deci relația:

$$w_f \cdot S \cdot \rho_p = w_a \cdot S \rho_a \tag{1.18}$$

$$w_f = w_a \frac{\rho_a}{\rho_p} \tag{1.19}$$

Primul termen al ecuației de bilanț reprezintă cantitatea de gaze care pătrund în flacără, iar al doilea reprezintă creșterea de masă observată, în care ρ_p, ρ_a reprezintă densitatea gazelor proaspete și arse și w_a — viteza de deplasare a flăcării (observată).

Dezavantajul metodei în faptul că nu se poate determina precis valoarea raportului ρ_a/ρ_p deoarece nu se poate măsura cu precizie temperatura gazelor arse. În afară de aceasta, nu se poate lucra cu amestecuri uscate și nici cu gaze cu viteza de ardere mică, deoarece ar crește efectul convectiv.

O metodă derivată din aceasta este metoda cu bombă închisă deci cu volum constant. Această metodă introduce și alte variații ale vitezei de ardere, din cauza creșterii presiunii, din care cauză măsurătorile sînt mai mult orientative.

Metoda arderii în tub cilindric. Această metodă urmărește viteza de propagare a undei de combustie, într-un tub cilindric, plin cu amestec combustibil și închis la un capăt. Aprinderea se face la capătul liber.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se consideră că frontul flăcării este semisferic, cu suprafața S_f, iar viteza de propagare observată w_a, atunci viteza de ardere se calculează cu ajutorul relației:

$$w_f = \frac{\pi R^2 w_a}{S_f} \tag{1.20}$$

Și la această metodă, efectul de perete este important, așa cum se va vedea în capitolul 3, iar sub un anumit diametru, flacăra nu se mai propagă.

Mai există și alte metode de măsurare flăcării, ca de exemplu metoda flăcării plate (Spalding și Batha 1954) [2], metoda cu duza de ardere [7], ca și diverse metode de determinare a vitezei flăcării pulberilor combustibile [42].

1.3.5. Valori ale vitezelor de ardere, determinate experimental

O serie importantă de factori care vor fi menționați ulterior influențează viteza de ardere. Concentrația și mărimea particulelor influențează cel mai mult viteza de ardere.

În afara acestora, importante sînt presiunea și temperatura, ca și unele adaosuri care măresc, scad sau anihilează viteza de ardere.

În tabelul 1.1 sînt date vitezele maxime ale flăcărilor și vitezele la compoziția stoechiometrică ale unor gaze în amestec cu aerul, iar în fig. 1.3 vitezele de ardere ale unor gaze în amestec cu aer sau cu

Tabelul 1.1

Vitezele maxime ale flăcărilor și vitezele la compoziția stoechiometrică ale unor gaze în amestec cu aerul [cm/s]

Gazul	La viteza max.		La compoziția stoechiometrică	
	w_f	c_{max}, % vol.	w_f	$c_{stoech.}$
Metan	43,0	10,17	42,0	9,5
Etan	48,7	5,99	47,6	5,64
Propan	47,2	4,27	46,0	4,07
Butan	45,2	3,38	43,4	3,13
n-Pentan	55,0	2,64	54,8	2,56
Etilenă	78,0	7,0	77,8	6,55
Propilenă	54,7	4,64	54,4	4,51
i-Butilena	53,3	3,48	53,0	3,38
Acetilenă	168,0	9,3	155,0	7,75
Hidrogen	346,0	42,5	237,0	29,58
Oxid de carbon	19,5	41,5	17,4	29,58

Scanned with OKEN Scanner

oxigen [5, 6, 7, 8]. S-au folosit duze de diverse diametre, pentru determinarea vitezelor de ardere, în funcție de tipul combustibilului și de compoziția amestecului.

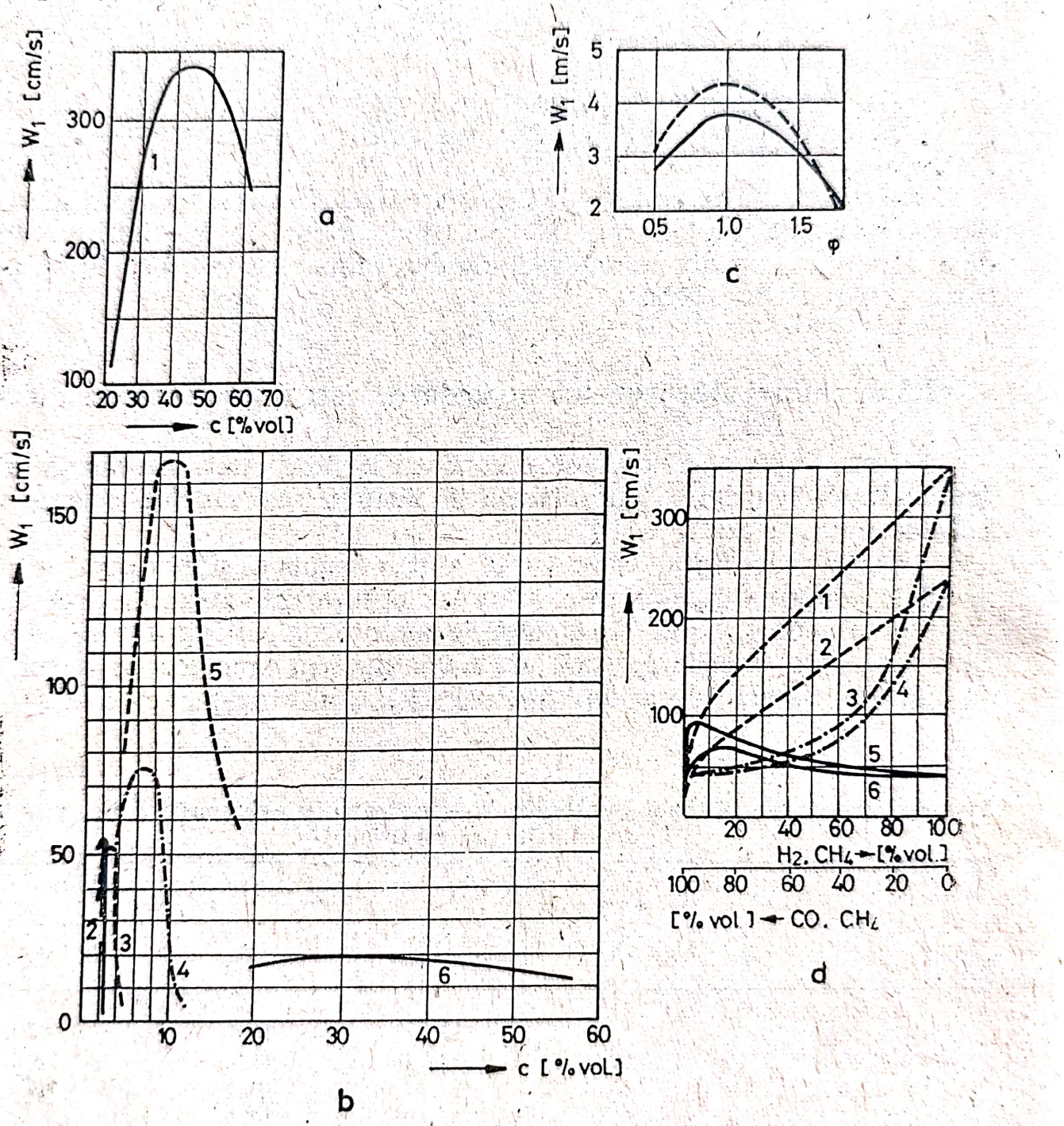


Fig. 1.3. Viteza flăcării funcție de concentrație la $T=293$ K, $p=760$ mm Hg:

a, *b* — *1* — pentru amestec H_2-aer cu duză de $\varnothing = 4$ mm; *2* — pentru pentan, duză de $\varnothing = 10$ mm; *3* — pentru butilenă cu duză $\varnothing = 8$ mm; *4* — pentru etilenă cu duză $\varnothing = 8$ mm; *5* — pentru acetilena cu duza $\varnothing = 4$ mm; *6* — pentru oxid de carbon duză $\varnothing = 10$ mm (CO f. pur); *c* — viteza flăcării (curgere laminară) (— — —) CH_4/O_2; (——) C_3H_8/O_2 la temperatura de 293 K și 760 tor.

d — viteza flăcării pentru amestecuri de două gaze cu aer:

1 — H_2/CO: aer, viteza maximă; *2* — același amestec, la compoziția stoechiometrică; *3* — H_2/CO: aer, viteza maximă; *4* — același amestec la compoziția stoechiometrică; *5* — CH_4/CO: aer, viteza maximă; *6* — același amestec la compoziția stoechiometrică.

Scanned with OKEN Scanner

În ceea ce privește viteza flăcărilor pulberilor, acestea sînt dependente mai ales de concentrație și de diametrul particulelor. O observație calitativă arată că viteza de ardere crește spre limita superioară și descrește cu apropierea de limita inferioară.

Viteza de ardere și presiunea maximă de explozie, ca și viteza de creștere a presiunii, variază cu concentrația și diametrul particulelor [2]. În fig. 1.4 sînt reprezentate grafic aceste variații pentru praful de cărbune și de plută. Rezultate similare se obțin și cu pulbere de aluminiu sau de cărbune bituminos.

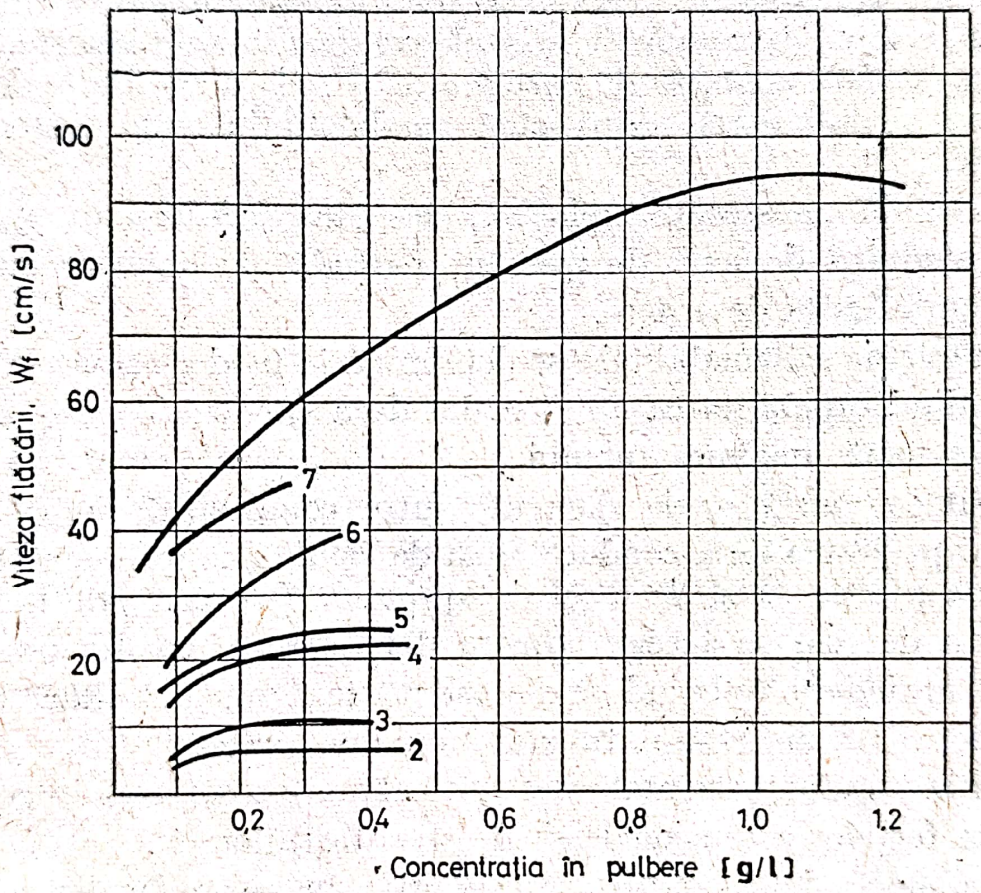


Fig. 1.4. Vitezele de ardere ale pulberilor de plută (*1*) de cărbune (*2—5*) și aluminiu (*6*, *7*) cu aer și oxigen:

1 — pulbere de plută în tub de $\varnothing = 7{,}5$ cm; *2* — cărbune cu $\varnothing = 45\ \mu$; *3* — cărbune cu $\varnothing = 11\ \mu$; *4* — cărbune cu $\varnothing = 3{,}1\ \mu$ și 28% oxigen; *5* — cărbune cu $\varnothing = 2{,}6\ \mu$ și 28% oxigen (conținutul în volatile al cărbunelui = 34%); *6* — pulbere de aluminiu cu $\varnothing < 10\ \mu$ în tub de 1,9 cm diametru; *7* — pulbere de aluminiu cu $\varnothing < 10\ \mu$ în tub cu $\varnothing = 1{,}4$ cm diametru.

Cu toate că din cauza importanței industriale, pulberile de cărbune sînt cel mai bine cunoscute, dezvoltarea recentă a industriei petrochimice a necesitat cunoașterea comportării amestecurilor de aer cu bisfenol, polietilenă, alcool polivinilic, polipropilenă etc. O serie de încercări au fost făcute pe amestecuri hibride, pe amestecuri „sărăcite"

Scanned with OKEN Scanner

în oxigen, cu diluanți gazoși sau inerți solizi sub formă de pulbere. Toate aceste încercări au urmărit micșorarea pericolului de explozie al amestecurilor de oxidanți cu pulberile organice, sau împiedicarea procesului de ardere.

1.3.6. Limite de inflamabilitate (de ardere)

Limita de inflamabilitate * este definită ca cel mai scăzut procentaj al unuia din componenții reactivi ai unui amestec exploziv care poate să susțină o undă de combustie. Gazele combustibile în amestec cu oxigenul, cu sau fără adaosuri de gaze inerte, posedă două limite de ardere, superioară și inferioară, după cum combustibilul sau oxigenul sînt deficiente.

O serie de amestecuri explozive, cum sînt acetilena, ozonul, hidrazina în anumite domenii de presiune parțială, în amestec cu inerte, au o singură limită de ardere.

Limitele de inflamabilitate se determină în mod obișnuit în tuburi, criteriul fiind capabilitatea amestecului de a conduce o undă de combustie, pe toată lungimea tubului.

Deoarece există unele diferențe între compozițiile amestecurilor care au capacitatea de a conduce unda de combustie în lungul tubului, funcție de poziția sa și de locul de aprindere (de exemplu la capătul de jos sau de sus) se acceptă pentru determinare, poziția orizontală, sursa de aprindere trebuind să fie îndepărtată imediat după inițiere, iar diametrul și materialul tubului rămînînd aceleași.

Poziția tubului, orizontală sau verticală, are o oarecare importanță, din cauza forțelor ascensionale și ale stratificațiilor [1].

O propunere de standardizare a tuburilor în care se fac determinările limitelor de inflamabilitate a fost făcută de Coward și Jones în 1951. Ei recomandă un tub de sticlă cu diametrul de 50 mm, lung de 1,20 m, aprinderea putînd fi făcută cu o bujie cu scînteie de cîțiva milimetri sau de o mică flacără deschisă [4]. În tabelul 1.2 sînt date limitele de aprindere inferioare și superioare ale unor combustibili, în amestec cu aerul, prin comparație și cu o compoziție stoechiometrică a amestecului.

---

* Prin domeniu de inflamabilitate se înțelege zona tuturor amestecurilor care se pot aprinde și susține o flacără stabilă, explozivă sau detonantă.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.2

Limitele de inflamabilitate ale unor substanțe combustibile cu diverși oxidanți, la presiunea atmosferică și temperatura ambiantă (20°C)

Nr. crt.	Combustibilul		Combustibil la compoziția stoechiometrică, % vol.	Limitele, % vol.		Limitele, g/m³		Obs.
				inferioară	superioară	inferioară	superioară	
1	2		3	4	5	6	7	8
1	Metan	CH_4	9,47	5,0	15,0	33	100	4,6—14,2(E)
2	Etan	C_2H_6	5,64	3,0	12,5	37	195	3,5—15,1(E)
3	Propan	C_3H_8	4,02	2,12	9,5	39	180	2,4—8,5(E)
4	Butan	C_4H_{10}	3,12	1,5	8,5	37	210	
5	Izobutan	C_4H_{10}	3,12	1,8	8,44	—	—	
6	Pentan	C_5H_{12}	2,55	1,4	7,8	41	240	1,4—7,8(E)
7	Izopentan	C_5H_{12}	2,55	1,3	7,6	38	230	
8	Hexan	C_6H_{14}	2,16	1,2	7,4	42	265	
9	Izohexan	C_6H_{14}	2,16	1,0	7,4	35	265	
10	Heptan	C_6H_{16}	1,87	1,1	6,7	46	280	
11	Izoheptan	C_7H_{16}	—	1,0	6,7	40	290	
12	2,3-Dimetilpentan	C_7H_{16}	—	1,1	6,8	45	280	
13	Metilciclohexan	C_7H_{16}	—	1,1	—	45	—	
14	Toluen	C_7H_8	—	1,2	7,0	46	270	1,2—7,8(E)
15	Octan	C_8H_{18}	1,65	0,8	6,5	38	310	
16	Izooctan	C_8H_{18}	1	1,0	6,0	45	290	
17	Nonan	C_9H_{20}	1,47	0,83	—	—	—	
18	Decan	$C_{10}H_{22}$		0,77	5,35	—	—	
19	Etilena	C_2H_4	6,52	2,75	28,6 (34)	31	290	2,7—34(E)
20	Propilenă	C_3H_6	4,44	2,0	11,7	35	210	
21	Butenă 1	C_4H_8	3,37	1,6	10	35	235	
22	Butenă 2	C_4H_8	—	1,7	9,7	40	260	
23	Amilenă	C_5H_{10}	2,71	1,42	8,70	—	—	
24	Izopren	C_5H_8		1,0	9,7	28	275	
25	Acetilena	C_2H_2	7,72	1,5	8,0	16	880	(descompunere autotermă)
26	Benzen	C_6H_6	2,71	1,2	8,0	39	270	
27	*o*-Xilen	C_8H_{10}	1,95	1,0	7,6	44	335	
28	Ciclopropan	C_3H_6	4,44	2,4	10,4	40	185	
29	Ciclohexan	C_6H_{12}	2,27	1,2	8,3	40	290	
30	Etilbenzen	C_8H_{10}		1,0	—	44	—	
31	Hidrogen	H_2		4,0	75,6	3	64	4—76 (E)
32	Deuteriu	D_2		6,7	79,6	11	134	
33	Amoniac	NH_3	21,82	15	28	105	200	
34	Hidrogen sulfurat	H_2S		4,3	45,5	60	650	
35	Sulfură de carbon	CS_2		1,0	60,0	30	1900	
36	Oxid de carbon	CO		12,5	74,2	1 45	870	

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.2 (continuare)

1	2		3	4	5	6	7	8
37	Oxisulfură de carbon	COS		11,9	29	295	730	
38	Acid cianhidric	HCN		5,6	46,6	60	520	
39	Acid acetic	CH_3COOH		5,4	—	—	—	
40	Dician	C_2N_2		6,0	43,0	130	930	
41	Metilamină	CH_5N		4,95	20,75	60	270	
42	Etilamină	C_2H_7N		3,55	13,95	65	260	
43	Dimetilamină	C_2H_7N		2,80	14,40	52	270	
44	Propilamină	C_3H_9N		2,01	10,35	49	260	
45	Dietilamină	$C_4H_{11}N$		1,77	10,10	50	305	
46	Trimetilamină	C_3H_9N		2,0	11,6	49	285	
47	Trietilamină	$C_6H_{15}N$		1,2	8,0	50	340	
48	Alcool metilic	CH_4O	12,24	6,72	36,6	73	530	
49	Alcool etilic	C_2H_6O	6,52	3,28	18,95	—	—	
50	Alcool alilic	C_3H_6O		2,50	18,0	—	—	
51	Alcool *n*-propilic	C_3H_8O	4,44	2,15	13,15	50	340	
52	Alcool izopropilic	C_3H_8O	4,44	2,0	12,0	50	300	
53	Alcool *n*-butilic	$C_4H_{10}O$	3,37	1,45	—	—	—	
54	Alcool izobutilic	$C_4H_{10}O$	3,37	1,68	—	—	—	
55	Alcool amilic	$C_5H_{12}O$	2,71	1,19	—	—	—	
56	Alcool izoamilic	C_5H_2O	2,71	1,20	—	—	—	
57	Alcool butilic terțiar	$C_4H_{10}O$		2,3	8,0	70	250	
58	Acetaldehidă	C_2H_4O	7,72	3,97	57,0	73	1040	
59	Aldehidă crotonică	C_4H_6O	4,02	2,12	15,50	60	450	
60	Furfurol	$C_5H_4O_2$		2,10	—	—	—	
61	Acetonă	C_3H_6O		2,55	12,8	60	310	
62	Metiletilcetonă	C_4H_8O		1,81	11,5	54	350	
63	Metilizobutilcetonă	$C_6H_{12}O$		1,35	7,60	—	—	
64	Formiat de metil	$C_2H_4O_2$		5,05	22,7	120	570	
65	Formiat de etil	$C_3H_6O_2$		2,75	16,40	80	500	
66	Acetat de metil	$C_3H_6O_2$		3,15	15,60	95	500	
67	Acetat de etil	$C_4H_8O_2$		2,18	11,40	75	420	
68	Acetat de vinil	$C_4H_6O_2$		2,6	13,40	90	480	
69	Vinilacetilenă	C_4H_4		2,0	100	43	2160	descompunere autotermă
70	Acetat de butill	$C_6H_{12}O_2$		1,39	7,55	—	—	
71	Acetat de izobutil	$C_6H_{12}O_2$		2,4	10,5	115	510	
72	Acetat de amil	$C_7H_{14}O_2$		1,0	—	—	—	
73	Piridină	C_5H_5N		1,81	12,40	59	410	
74	Izopren	C_5H_8		1,0	9,7	28	275	

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.2 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8
75	Oxid de etilenă C_2H_4O		2,6	100	51	1800	autodes-compunere
76	Clorură de metil CH_3Cl		7,1	18,5	150	400	
77	Clorură de etil C_2H_5Cl		3,6	14,8	95	400	
78	Clorură de alil C_3H_5Cl		3,28	11,15	105	360	
79	Cloropren C_3H_5Cl		4,5	16,0	140	510	
80	Acroleină C_3H_4O		2,8	31,0	65	730	
81	Clorură de vinil C_2H_3Cl		3,8	29,30	95	770	
82	Dicloretan $C_2H_4Cl_2$		6,2	16,0	250	660	
83	Bromură de metil CH_3Br		8,6	20,0	335	780	
84	Bromură de etil C_2H_5Br		6,75	11,25	300	510	
85	Bromură de alil C_3H_5Br		4,36	7,25	—	—	
86	Metil mercaptan CH_4S		4,1	21,0	80	420	
87	Tricloretilenă C_2HCl_3		7,9	—	430	—	
88	Dimetileter C_2H_6O		2,0	27,0	38	520	
89	Dimetilsulfură C_2H_6S		2,2	19,7	54	510	
90	Dicloretilenă $C_2H_2Cl_2$		5,6	16,0	220	650	
91	Tetrahidrofuran C_4H_8O		1,5	12,0	46	360	
92	Butadienă 1,3 C_4H_6		1,1	12,5	25	290	
	Cu oxigen						
1	Amoniac NH_3		13,50	79,0			
2	Acetaldehidă C_2H_4O		4,0	93,0			
3	Acetilenă C_2H_2		2,8	93,0			
4	*n*-Butan C_4H_{10}		1,8	49,0			
5	i-Butan C_4H_{10}		1,8	48,0			
6	1-Butilena C_4H_8		1,8	58,0			
7	2-Butilena C_4H_8		1,7	55,0			
8	2-Cloropren C_3H_5Cl		4,5	54			
9	Ciclopropan C_3H_6		2,5	60			
10	Clorură de vinil C_2H_3Cl		4,0	70			
11	Dimetileter C_2H_6O		3,9	61			
12	Etan C_2H_6		3,0	66			
13	Etilenă C_2H_4		3,0	80			
14	Hidrogen H_2		4,0	94			
15	Metan CH_4		5,1	61			
16	Oxid de carbon CO		15,5	94			
17	Propan C_3H_8		2,3	55			
18	Propilenă C_3H_6		2,1	53			
19	Tricloretilenă C_2HCl_3		10,0	65			

Notă: 1. La unele substanțe s-au dat în coloana observații, limitele de explozie, citate în literatură și notate cu (E).
2. O serie de substanțe se descompun autoterm, în lipsa oxidanților.
3. În unele cazuri, s-au dat, între mai multe surse de literatură, valorile cele mici, respectiv cele mai mari corespunzătoare limitelor inferioare și superioare.

Scanned with OKEN Scanner

Limitele de inflamabilitate pot fi influențate de o serie de factori, în general cei care acționează și asupra vitezei de reacție, adică mai ales temperatura, presiunea și compoziția.

Creșterea temperaturii are tendința de lărgire a limitelor de inflamabilitate, mai ales asupra limitei inferioare. Pentru parafinele inferioare, cu C_1—C_{10} limita inferioară, L_i, se micșorează cu circa 8% pentru fiecare 100°C creștere a temperaturii amestecului. Se dau și următoarele relații de corectare a limitelor (după Zabetakis):

$$L_i(T) = L_i(25°C)\,[1 - 0{,}000721\,(T - 25)] \qquad (1.21)$$

$$L_s(T) = L_s(25°C)\,[1 + 0{,}000721\,(T - 25)] \qquad (1.22)$$

Oscilațiile climatice de presiune nu au o influență măsurabilă tehnic asupra limitelor de aprindere.

Presiunea ridicată pentru hidrocarburile simple (etan, propan, pentan etc.) extinde limita superioară cu creșterea presiunii cu circa 0,13% vol./bar. Limitele inferioare se extind ușor la creșterea presiunii ca apoi să se îngusteze cînd presiunea crește la 6 bari. În general, se poate spune că limita inferioară nu este afectată apreciabil de presiune. O serie de încercări asupra efectului presiunii, de pînă la 10 bari, asupra amestecurilor de hidrocarburi parafinice și olefinelor cu oxigenul arată o creștere monotonă a limitei superioare, după relația (A. Nemeth):

$$L_s = a(p - b)^c$$

a, b și c fiind constante determinate empiric pentru fiecare hidrocarbură.

La presiuni scăzute, lucrările mai vechi arată că limitele de inflamabilitate converg pe măsura scăderii presiunii, pînă cînd presiunea atinge o valoare sub care nu se mai propagă o undă de combustie. Acest lucru s-a datorat mai ales „distanței de quench" *, respectiv diametrului tubului (diametrul critic).

Dacă în experiențe se urmărește diametrul tubului și se face aprinderea cu o sursă potrivită, se vede din fig. 1.5 că limitele sînt aproape la fel de largi ca și la 1 bar [4]. Totuși, limitele de inflamabilitate la presiuni scăzute trebuiesc definite ca limite de propagare a flăcării în tuburi cu diametre nominalizate, ele neconstituind constante fizice ale amestecurilor.

Ca regulă generală, de evaluare, se poate considera că limita superioară este de trei ori cea stoechiometrică iar cea inferioară aproximativ jumătate din concentrația stoechiometrică. În general, limita superioară este mai mare decît cea de detonație.

---

* [a se vedea cap. 3]

Scanned with OKEN Scanner

Limita inferioară a hidrocarburilor în amestec cu aerul este aproximativ aceeași cu cea cu oxigen, cea superioară este mult mai largă cu oxigen. În consecință, rezultă două feluri de limite de inflamabilitate, cu aerul și cu oxigenul.

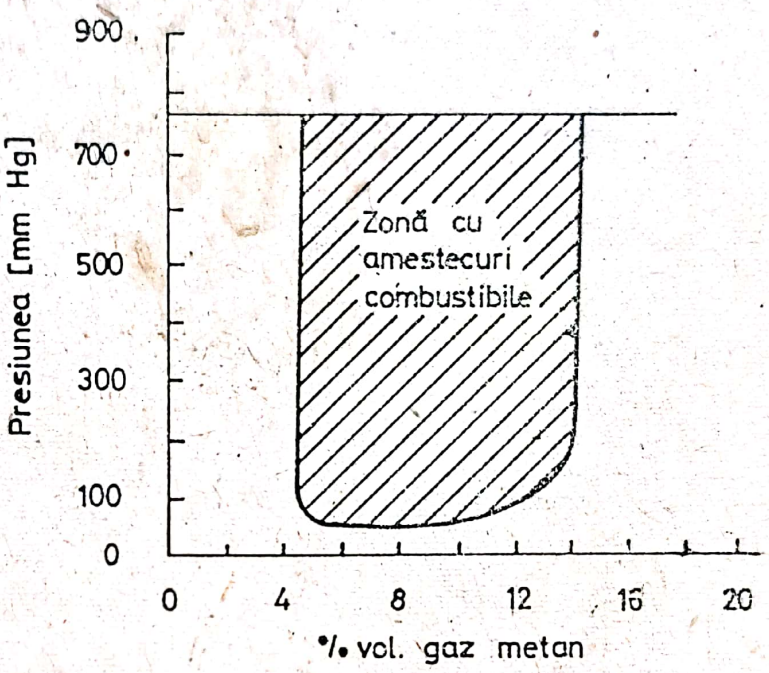


Fig. 1.5. Efectul scăderii presiunii sub cea atmosferică, asupra limitelor de inflamabilitate ale amestecului de gaz metan cu aer.

Adaosul de inerte sau de vapori necombustibili face să conveargă cele două limite, pînă cînd se întîlnesc. Diluarea amestecurilor combustibile cu inerte ca CO_2, N_2, Ar, înlocuiesc o parte din oxigenul din amestec, dar sînt cu efecte diferite asupra puterii de stingere. Efectul de stingere păstrează ordinea crescătoare a capacității calorice: $CO_2 > N_2 > Ar$.

Așa de exemplu, cel mai scăzut procent de oxigen care poate să întrețină o flacără de oxigen-metan și cu diluant CO_2 este 14,5% iar dacă diluantul este N_2 procentul de oxigen poate scădea pînă la 12,1%. Dacă amestecul metan-oxigen se diluează cu argon, atunci amestecul permite propagarea flăcării chiar cînd procentul de oxigen scade pînă la 9,8% [4, 5].

Dacă se introduc diluanți cu căldură specifică ridicată, aceștia reduc temperatura finală de ardere și în consecință, energia degajată necesară susținerii reacției se micșorează.

Un efect și mai mare asupra limitelor de ardere îl au produșii clorurați necombustibili, ca de exemplu CCl_4 sau sărurile de brom, la care nu intervine numai efectul căldurii specifice, ci influența asupra mecanismului de ardere [9]. Deși încă destul de controversat, mecanismul de stingere cel mai acceptat este faptul că halogenul leagă hidrogenul din radicalii liberi, împiedicînd mecanismul de ardere ramificat. Pe baza acestor observații, produșii halogenați sînt folosiți ca substanțe ignifugante, care se înglobează în masele plastice (hexabrom butenele ș.a.).

Scanned with OKEN Scanner

În fig. 1.6 este dată influența diverșilor diluanți asupra limitelor de inflamabilitate [9] observîndu-se că limitele bogate în oxigen sînt cu mult mai sensibile la diluanți, iar substanțele care influențează mecanismul de ardere afectează ambele limite.

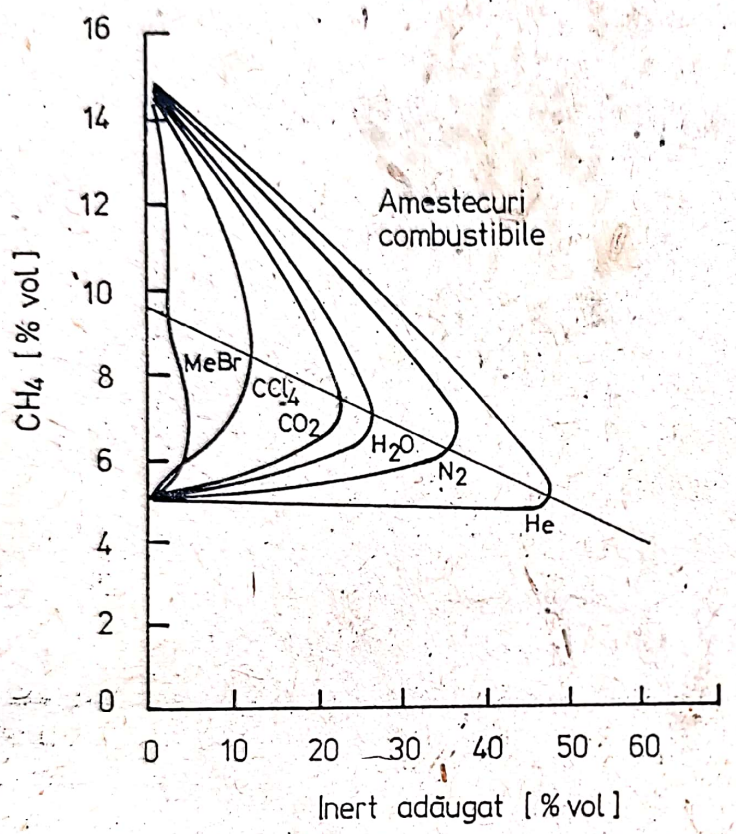


Fig. 1.6. Limitele de ardere ale diferitelor amestecuri de metan—aer—inert, la 25°C și 1 bar [9].

Metodele teoretice pentru determinarea limitelor de ardere sînt datorate lucrărilor lui Spalding [10, 11] pe baza teoriei termice a lui Semenov [12], care ține seama și de efectul de quench (legat intim de limitele de ardere). În fond, teoria autosusținerii flăcării de către un amestec este bazată pe degajarea unei cantități de căldură superioară celei pe care o poate pierde amestecul prin conducție sau radiație, ori prin amîndouă (v. și cap. 3).

Limitele de aprindere ale amestecurilor de mai multe gaze combustibile cu aerul se pot calcula după *legea lui Le Châtellier*:

$$L_a = \frac{100}{(p_1/L_{a_1}) + (p_2/L_{a_2}) + \ldots} \qquad (1.23)$$

în care p_1, p_2 sînt procentele volumetrice ale gazelor combustibile și L_{a_1}, L_{a_2}, limitele de aprindere (inferioare sau superioare) ale gazelor;

Ecuația (1.23) se verifică bine pentru amestecurile de gaze combustibile care conțin hidrogen, oxid de carbon, metan și pentru amestecurile de alcani. Pentru alte amestecuri este bine ca această ecuație să se aplice numai orientativ.

Scanned with OKEN Scanner

1.3.7. Limitele de ardere ale amestecurilor de pulberi cu aer sau oxigen

Încercările de laborator pentru determinarea limitelor între care un amestec de pulbere cu o granulație cunoscută și aer, oxigen sau un amestec de oxidant și gaze combustibile, se efectuează în tuburi așezate în poziție verticală, cu diametrul de 14—27 cm, deschis la capătul inferior.

Experiențele efectuate cu pulbere de polietilenă, care cade sub influența gravitației, cu circa 40 cm/s arată o limită inferioară de ardere (și de explozie) de 0,015 g/l, iar pentru rășini fenol formaldehidice de 0,045 g/l.

Limita superioară, de asemenea greu de determinat, pentru alcool polivinilic este de 2—2,3 g/l, pentru plută 1,4—2,5 g/l îi pentru poliuretan de 1 g/l [2]. În toate cazurile, diametrul particulelor a fost de 30 μ.

Influența temperaturii asupra limitelor de ardere a pulberilor este importantă datorită:

— creșterii vitezei de ardere cu temperatura;
— reducerii efectului de „quench";
— o mai bună dispersie a pulberii, din cauza scăderii umidității.

O influență cantitativă asupra efectului temperaturii asupra limitelor de ardere ale pulberilor nu se poate constata decît pe o bază experimentală.

Diluarea amestecului de aer ($\sim 21\%O_2$)/pulbere cu un inert gazos micșorează concentrația de oxigen pînă cînd nu mai este posibilă arderea amestecului. Cercetările de acest gen sînt deosebit de importante, deoarece se fac determinări de diluare a fazei gazoase cu inert pînă cînd nici o granulație și nici o concentrație de pulbere nu mai poate conduce o flacără sau nu mai explodează.

Experiențele efectuate cu acid tereftalic și aer diluat cu azot, în tub vertical de 15 cm diametru, au arătat că sub 12,4% concentrație de oxigen, nu se mai propagă flacăra. Dacă se încălzește amestecul pînă la 150°C, limita concentrației de oxigen care mai poate propaga o flacără este 11,1% [14].

O diagramă care arată limitele în care se propagă o flacără în tub de 25 cm, ale amestecului de pulbere de bisfenol A în amestec cu aer diluat cu azot este dată în fig. 1.7. S-au folosit și alți diluanți, ca de exemplu CO_2 fără să se observe diferențe notabile ale limitelor de ardere.

Dacă în locul inertizării cu gaze se folosesc diluanți sub formă de pulbere, se pot obține amestecuri care nu mai explodează. Uneori diluanții pot avea o oarecare acțiune de activare sau de inhibare a reacției chimice, ceea ce a pledat la acceptarea termenului de „diluant" în locul celui de „inertizant" sau de „inert".

Experiențele efectuate cu MgO ca diluant în amestecul de pulbere de rășină fenol formaldehidică, arată că există posibilitatea determi-

Scanned with OKEN Scanner

nării concentrației de diluant, astfel încît să nu se mai producă nici o explozie [2]. Așa de exemplu, concentrația y a diluantului pentru amestecuri sub concentrația stoechiometrică a pulberii, este:

$$y = \frac{Q(x - x_1)}{\varepsilon c_1 (T_1 - T_0)} \tag{1.24}$$

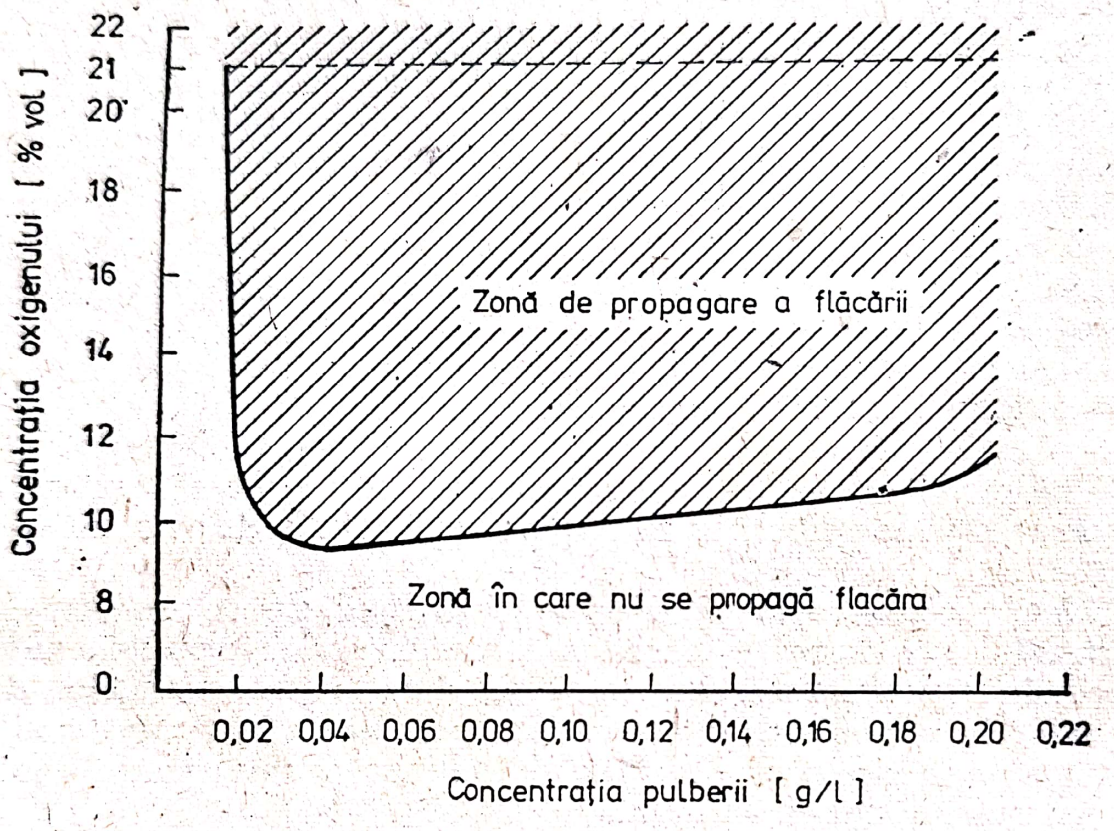


Fig. 1.7. Limitele de explozie ale bisfenolului în amestec cu aer inertizat cu azot.

iar la concentrația stoechiometrică:

$$y = \frac{Q(x_2 - x_1)}{\varepsilon c_2 (T_1 - T_0)} \tag{1.25}$$

în care:

c_1 și c_2	sînt	căldurile specifice ale volatilelor din combustibil, respectiv al diluantului;
Q	—	căldura de combustie pe unitatea de masă de pulbere;
ε	—	coeficientul de expansiune la ardere;
x, x_1, x_2	—	concentrația pulberii (masă/volum) respectiv la limita inferioară și superioară;
T_0, T_1	—	temperatura ambiantă, respectiv temperatura flăcării la limitele de explozie.

Scanned with OKEN Scanner

Între valorile calculate cu ecuația (1.24) și cele reale observate în experimentări există mici discrepanțe; de exemplu, la iodura de sodiu, dar mai ales la TiO_2 (care au fost necesare pentru diluarea amestecurilor care nu mai pot exploda) sînt necesare cantități mai mici decît cele calculate, iar la sulfatul de calciu ceva mai mari.

În general, folosirea diluanților pentru împiedicarea producerii exploziilor pulberilor a fost aplicată rareori în minele de cărbuni; totodată, cu diluarea s-a observat și o scădere apreciabilă a vitezei flăcării.

Diluanții sub formă de vapori de apă influențează de asemenea limitele de explozie și viteza flăcării, crescînd totodată energia minimă de aprindere. În plus, acestea produc și anumite coagulări ale pulberilor, mai ales la cărbune.

Amestecurile hibride de cărbune cu metan (cărbune cu 37% volatile) în tuburi de 15 cm diametru și 1,8 m lungime, se comportă pentru limitele inferioare conform cu următoarele relații empirice:

— pentru propagarea în jos, a amestecurilor conținînd $0 \div 53$ mg/l praf de cărbune:

$$M = 35{,}1 - 0{,}24c - 0{,}0056c^2 \qquad (1.26)$$

— pentru propagare orizontală, amestecurile conținînd $0 \div 69$ mg/l praf de cărbune:

$$M = 37{,}0 - 0{,}49c \qquad (1.27)$$

în care c și M sînt concentrațiile cărbunelui, respectiv ale metanului. Sursa de aprindere a fost explozia unui amestec de metan-oxigen, condusă printr-un tub subțire în tubul de explozie.

Turbulența crește într-o oarecare măsură viteza de ardere, dar fără influențe considerabile.

1.3.8. Temperatura flăcării

Temperatura flăcării (înțelegîndu-se prin aceasta cea mai înaltă temperatură care se poate atinge într-o flacără) este dependentă de mulți factori: natura combustibilului și a oxidantului, raportul lor, natura flăcării (cu preamestec sau difuziune) compoziția și gradul de disociere al gazelor de ardere, presiunea de ardere ș.a.

Există mai multe metode de măsurare a temperaturii: metode spectrometrice, metoda măsurării strălucirii și a emisivității, metode cu particule alfa și cu raze X, metoda sîrmei calde, metoda prin ionizare etc. Sînt și metode de determinare a temperaturii la care poate ajunge un amestec exploziv după ardere, pe baza calculelor termochimice, fără ca aceasta să reprezinte cea mai ridicată temperatură

Scanned with OKEN Scanner

a flăcării. Sînt unele flăcări care au temperaturi moderate și la care disocierea produselor de ardere nu este importantă. În aceste cazuri se procedează în felul următor:

— se calculează căldura rezultată din ardere, considerînd că reacția are loc la temperatura ambiantă;

— se calculează apoi temperatura la care pot ajunge gazele de ardere cu căldura rezultată din reacție.

Temperatura teoretică a flăcării se atinge numai dacă nu există pierderi prin radiație, prin conducție termică sau difuziune la pereți. Temperatura maximă este totodată atinsă numai în centrul flăcării cu preamestec, puțin deasupra conului interior.

Flăcările de difuziune, flăcările cu preamestec slab și flăcările turbulente nu ating temperatura teoretică de ardere din cauza pierderilor de căldură apreciabile.

Pentru flăcările cu temperatură ridicată, metoda determinării prin calcul a temperaturii, schițată mai sus, nu este aplicabilă. De exemplu, dacă se calculează cu această metodă temperatura flăcării stoechiometrice de hidrogen-oxigen, căldura de reacție este de 57,8 kcal/mol. Cu această căldură, temperatura unui mol de vapori de apă se ridică la 5 000°C. În mod similar, flacăra stoechiometrică oxiacetilenică ar ajunge la 7 000°C. Asemenea temperaturi ridicate nu se ating însă din cauza disocierii parțiale a gazelor arse. La temperaturi ridicate se formează mari cantități de CO, H_2, O_2, OH, O, H. Disocierea este însă endotermă, din care cauză scade mult temperatura flăcării. Un exemplu de flacără cu temperatură foarte înaltă, din cauza disocierii mici, îl oferă arderea cianogenului cu oxigen. Dacă se folosește un amestec echimolecular ca arderea să se facă pînă la CO și N_2, disocierea acestora nu este apreciabilă sub 4 000°C și toată căldura de reacție este cedată gazelor arse. Cu toate că această reacție are o căldură moderată, ea dă cea mai înaltă temperatură de ardere cunoscută. Temperatura teoretică, ținînd cont de valorile mari ale energiei de disociere a azotului este de 4 850 K și măsurătorile tind să confirme acest lucru (prin metoda temperaturii de vibrație a radicalilor CN) [6, 14].

Pentru a calcula temperatura flăcărilor de disociere, se calculează căldura de reacție:

$$\bar{c}_p(T_f - T_0) = Q_r$$

dar $\bar{c}_p$ este o funcție de temperatură; valoarea sa medie se obține din relația:

$$\bar{c}_p = \frac{\int_{T_0}^{T_f} c_p \, dt}{T_f - T_0} \qquad (1.28)$$

Scanned with OKEN Scanner

În mod normal, valorile căldurii specifice la presiune constantă, c_p, se găsesc în tabele, pentru toate temperaturile.

Se determină apoi compoziția gazelor de ardere, care în cele mai dese cazuri este formată din CO_2, CO, O_2, N_2 și H_2.

Echilibrele de disociere care se iau în considerare, sînt:

$$CO_2 \rightleftharpoons CO + 1/2\, O_2$$

$$H_2O \rightleftharpoons H_2 + 1/2\, O_2$$

$$H_2O \rightleftharpoons 1/2\, H_2 + OH^{\cdot}$$

$$1/2\, H_2 \rightleftharpoons H^{\cdot}$$

$$1/2\, O_2 \rightleftharpoons O^{\cdot}$$

$$1/2 + 1/2\, N_2 \rightleftharpoons NO$$

Cu ajutorul compoziției gazelor de reacție și al constantelor de echlibru, se poate calcula temperatura reală a flăcării, la care produsele de ardere au un anumit grad de disociere.

Se face apoi diferența între entalpii la temperatura ambiantă și la cea propusă mai înainte. Cînd diferența dintre entalpia la temperatura propusă a flăcării și entalpia efectivă este nulă, (care se face prin încercării succesive) atunci s-a găsit temperatura reală a flăcării [7].

Ultimul echilibru este mai puțin probabil din cauza vitezei de formare a NO, care este foarte mică, iar timpul de rămînere al gazelor la temperaturi ridicate este scurt. Constantele de echilibru pentru aceste reacții funcție de presiunile parțiale sînt:

$$K_1 = \frac{p_{CO}\sqrt{p_O}}{p_{CO_2}}; \quad K_2 = \frac{p_{H_2}\sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2O}} \text{ etc.}$$

Constantele de echilibru depind de temperatură, valorile lor se găsesc în tabele.

În calculele combustiei, o importantă variație a temperaturii are loc funcție de raportul oxidant — combustibil. La un mol de combustibil, în procesul de ardere, pot avea loc combustii cu diverse cantități de oxidanți.

În calcule s-a convenit să se ia raportul oxidant—combustibil, față de un mol de combustibil. Raportul oxidant—combustibil se notează cu $\varnothing$ și se numește *factor de echivalență*. Factorul de echivalență este 1 la amestecurile stoechiometrice, mai mare ca 1 la amestecurile sărace în combustibil și mai mic ca 1 la amestecurile bogate în combustibil.

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura maximă se află puțin sub valoarea stoechiometrică. Orientativ, variația temperaturii cu factorul de echivalență este dată în fig. 1.8.

Uneori se folosește și *factorul de aer* notat cu λ, care exprimă concentrația de oxigen peste cea necesară arderii complete la CO_2 și H_2O.

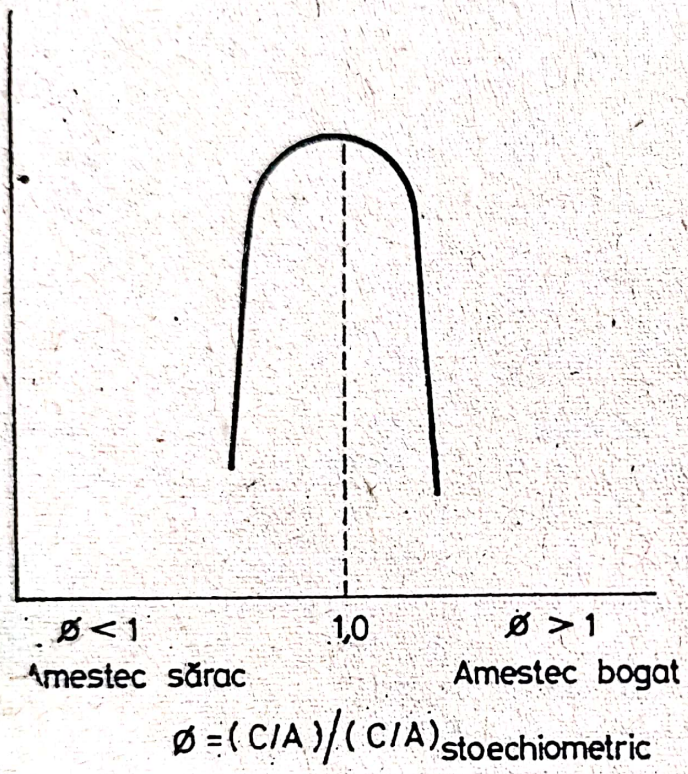


Fig. 1.8. Variația temperaturii cu factorul de echivalență (C = combustibil; A = aer).

Pentru a se indica temperatura normală pe care o poate atinge o anumită flacără, precum și disocierea care se așteaptă, în tabelele care urmează [14] au fost selectate anumite valori ale temperaturii flăcării și compoziția gazelor de ardere, la un anumit factor de exces de oxidant φ, care are o valoare ce trebuie adăugată la factorul de echivalență $\varnothing = 1$ (tabelul 1.3).

În acest tabel se dau temperaturile, T, ținînd seama de disociere și temperaturile, T^*, care s-ar atinge, dacă disocierea ar fi neglijabilă, precum și compoziția gazelor de ardere. Temperaturile flăcărilor au valori ceva mai ridicate decît cele reale, din cauza unor valori mai ridicate pentru p_{OH}.

În tabelul 1.4 sînt înscrise temperaturile unor flăcări, pe bază de calcul, sau deduse din diagramele care arată gradul de disociere, ca cele din fig. 1.9 *a*, *b* unde se observă o mare descreștere a temperaturii flăcării cu scăderea presiunii de ardere. Astfel, la o scădere a presiunii flăcării oxiacetilenice de 100 ori, temperatura flăcării scade cu 610°C. Mai puțin sensibile la variația presiunii sînt flăcările cu aer.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.3

Temperatura și compoziția unor flăcări de gaze [14]

Combustibilul	CO + 0,7% H_2	CO + 8% H_2O	CH_4	CH_4	C_3H_8	C_3H_8	C_3H_{18}	C_3H_{18}	C_2H_2	H_2	CH_3-NO_2
Amestec Combustibil	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	31,00	1,00
O_2	0,26	0,26	2,0	1,82	4,75	4,75	12,50	12,50	1,87	8,62	0,75
N_2	0,97	0,97	—	2,73	—	2,04	—	19,47	7,05	60,38	—
Produse											
H_2O	0,64	7,17	37,19	27,35	29,88	26,27	2,52	18,53	7,45	18,86	32,32
O_2	0,00	0,00	6,91	1,28	7,65	4,83	8,80	3,07	0,15	0,00	5,66
O	0,00	0,00	3,26	0,41	3,75	2,30	4,62	0,73	0,08	0,00	1,91
H_2	0,13	1,74	6,90	3,43	6,48	4,95	5,38	1,75	1,70	15,05	4,30
OH	0,03	0,03	14,38	4,02	13,78	10,10	14,47	4,53	0,92	0,00	10,18
CO	24,57	20,87	15,12	7,47	20,64	16,12	21,67	7,82	11,59	—	13,60
CO_2	25,87	25,43	11,66	8,18	13,72	12,32	14,50	12,59	12,59	8,10	14,98
NO	0,01	0,00	—	0,54	—	1,00	—	0,91	0,19	—	0,84
N_2	48,73	44,73	—	45,27	—	18,80	—	29,23	69,34	56,09	13,87
H	0,02	0,03	4,58	1,05	5,10	3,31	4,93	0,84	0,48	0,00	2,44
T, °C	1852	1731	2737	2410	2776	2689	2809	2447	2300	1358	2614
T^*)	1885	1738	5047	2980	5205	4405	5740	3417	2439	1362	4314
λ	0,51	0,51	1,00	0,91	0,95	0,95	1,00	1,00	0,75	0,556	1,00

T este temperatura calculată ținînd seama de disociere;
T^*) — temperatura care s-ar atinge dacă nu s-ar ține seama de disociere;
λ — factorul de aer, exprimat în concentrație de oxigen peste cea necesară arderii complete la CO_2 și H_2O.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.4

Valorile temperaturilor (calculate) și compoziția gazelor arse ale unor flăcări tipice [1,4]

Flacără	$H_2+1/2\ O_2$	H_2+NO	H_2/aer stoechiom.	C_2H_2/aer stoechiom.	$CO+1/2\ O_2$	$CO+N_2O$	H_2+Cl_2	$C_2H_2+O_2$
Temperatura, °C	2810	2840	2100	2250	2700	2625	2500	4577±30
H_2O	0,57	0,35	0,32	0,07	—	—	—	—
CO_2	—	—	—	0,12	0,46	0,25	—	0,00
CO	—	—	—	0,04	0,35	0,20	—	0,66
O_2	0,05	0,04	0,00	0,02	0,15	0,08	—	0,00
H_2	0,16	0,12	0,02	0,00	—	—	0,04	—
OH	0,10	0,08	0,01	0,01	—	—	—	—
H	0,08	0,08	0,00	0,00	—	—	0,01	—
O	0,04	0,04	0,00	0,00	0,04	0,02	—	0,008
NO	—	0,02	0,00	0,01	—	0,02	—	3×10^{-4}
N_2	—	0,27	0,65	0,73	—	0,43	HCl= =0,87	CN= =0,005
							Cl_2=0,00	C =0,003
							Cl =0,08	N =0,012
								$C_2=10^{-4}$

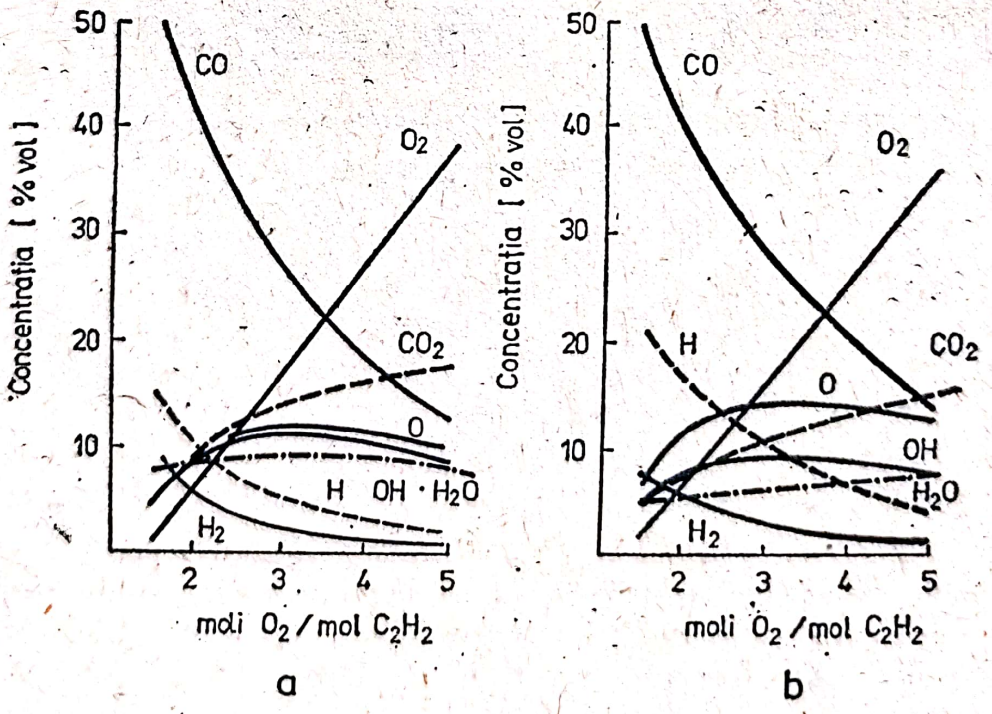


Fig. 1.9. Compoziția calculată a flăcării de acetilenă cu oxigen:
a — la presiunea de 1 atm; *b* — la presiunea de 0,01 atm.

Scanned with OKEN Scanner

Această scădere a temperaturii flăcării oxiacetilenice se explică prin faptul că disocierea crește cu scăderea presiunii, iar orice creștere a p_O, p_H sau a p_{OH} afectează bilanțul de căldură [1, 2].

În literatura de specialitate se găsesc tabelate temperaturile maxime pe care le poate atinge flacăra cu preamestec, pentru o serie de combustibili (tabelul 1.5) [1, 2, 3, 4, 5].

În ceea ce privește temperatura flăcărilor de amestecuri de pulberi și aer, din cauza vitezelor mari de propagare la explozii, în timpul reacției se pierde numai o mică parte din căldura degajată, în mediul înconjurător. Din această cauză, produsele de reacție ating temperaturi foarte ridicate; calculele temperaturii teoretice a flăcării dau pentru amestecuri stoechiometrice care degajă o căldură de combustie de 900—1 000 kcal/ /Nm³, 2 500—2 800°C. Aceste temperaturi se ating însă numai rareori, în anumite puncte ale flăcării.

1.4. APRINDEREA AMESTECURILOR COMBUSTIBILE

Prin aprinderea unui amestec combustibil se înțelege aducerea la o anumită temperatură (de aprindere), într-un anumit punct, după care, îndepărtînd sursa de aprindere, combustia continuă pînă cînd tot amestecul a ars.

Amestecurile combustibile pot fi aprinse prin mai multe metode. Prin aducerea amestecului la temperatura de aprindere (sau explodează ori detonează după condiții) cînd arde cu o flacără stabilă, denumită temperatură minimă de aprindere, T_a, prin aprindere cu o scînteie, aprindere catalitică etc.

Aprinderea este procesul prin care se poate produce o ardere controlată (aprindere cu flacără stabilă) explozie sau detonație, ori o flacără de difuziune. În conformitate cu legea lui Arrhenius, într-un sistem adiabatic de reacție, o reacție poate avea loc la orice temperatură, indiferent de viteza cu care se produce [12]. În acest caz n-ar mai fi posibilă definirea conceptului de temperatură de aprindere. De asemenea, există și necesitatea de a defini un „timp de aprindere" la o anumită temperatură, denumit și „timp de inducție". Aceasta înseamnă timpul de la contactarea reactanților preîncălziți pînă la producerea aprinderii. În cazul definirii timpului de inducție, ca element important al procesului, el trebuie neapărat să fie o funcție de temperatura celor doi reactanți, pentru o anumită compoziție.

În cazul unor sisteme reale, neadiabatice, cea mai acceptabilă definiție a *temperaturii de aprindere este cea mai scăzută temperatură la care viteza pierderii de căldură din sistem este depășită de viteza de*

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.5

Temperaturile flăcărilor cu preamestec, ale unor combustibili, în amestec cu aer sau oxigen. Temperatura inițială a amestecurilor ≃ 20°C

Nr. crt.	Combustibil, %	Amestecul	Temperatura flăcării, °C	Bibliografie
1	31,6%	Hidrogen cù aer	2050	[3]
2	(s)	Hidrogen cu aer	2400	[4]
3	(s)	Hidrogen cu oxigen	3080	[4]
4	78,0	Hidrogen cu oxigen	2660	[3]
5	67,0	Hidrogen cu oxigen	2487	[1]
6	73,0	Hidrogen cu oxigen	2527	[1]
7	82,0	Hidrogen cu oxigen	2427	[1]
8	10,0	Metan cu aer	1870	[3]
9	(s)	Metan cu aer	2210	[4]
10	(s)	Metan cu aer, la $p = 20$ bari	2270	[4]
11	(s)	Metan cu oxigen	3030	[4]
12	(s)	Metan cu oxigen, la $p = 20$ bari	3460	[4]
13	(s)	Oxid de carbon cu aer	2400	[4]
14	(s)	Oxid de carbon cu oxigen	3220	[4]
15	5,8	Etan cu aer	1900	[3]
16	4,15	Propan cu aer	1930	[3]
17	3,2	Butan cu aer	1900	[3]
18	3,2	Izobutan cu aer	1900	[1]
19	9,0	Acetilenă cu aer	2325	[1]
20	18,0	Acetilenă cu oxigen	2927	[1]
21	33,0	Acetilenă cu oxigen	3007	[1]
22	44,0	Acetilenă cu oxigen	3137	[1]
23	50,0	Acetilenă cu oxigen	2927	[1]
24	(s)	Heptan cu aer	2290	[4]
25	(s)	Heptan cu oxigen	3110	[4]
26	7,0	Etilenă cu aer	1975	[1]
27	4,5	Propilenă cu aer	1935	[1]
28	3,4	Butilenă cu aer	1930	[1]
29	21,0	Amoniac cu aer	1700	[1]
30	26,0	60% NH_3+40%($3H_2+N_2$) cu aer	1745	J.Am.Chem.
31	27,5	40% NH_3+60%($3H_2+N_2$) cu aer	1770	Soc. 54(1932)
32	10,7	($3CH_4 + O_2$) cu aer	2040	J. Am.Chem. Soc 53(1931)
33	10,5	($4CH_4+O_2$) cu aer	1980	„
34	10,2	($7CH_4+O_2$) cu aer	1925	„
35	10,1	($19CH_4 + O_2$) cu aer	1893	„
36	10,5	($9CH_4 + H_2$) cu aer	1880	„
37	9,1	($2CH_4 + 3C_2H_2$) cu aer	2165	„
38	12,3	($10CH_4 + 3CO_2$) cu aer	1777	[1]
39	32,6	(58,5%CO+41,5%H_2) cu aer	2004	[1]
40	—	(Acetat de amil cu aer flacără de difuziune)	1422	Ing. Eng. Chem. 4(1932)

(s) = la compoziția stoechiometrică

Scanned with OKEN Scanner

generare a căldurii prin reacția chimică. În această definiție, factorul timp nu are aceeași importanță ca parametrul critic al pierderii de căldură. Alți factori, ca de exemplu turbulența, amestecarea, volumul etc. în afara fenomenelor de reacție chimică și de pierdere de căldură, sînt inadecvați determinării aprinderii [5, 15, 16, 17].

Există posibilitatea de a determina prin calcul condițiile în care căldura degajată din ardere depășește căldura pierdută și, prin urmare, aprinderea și continuarea arderii este posibilă [5, 15].

Dacă se consideră un arzător adiabatic, de lungime L, cu condiții de curgere piston (cu deplasare totală) căldura de reacție este complet absorbită de gazele în curgere, astfel că la distanța Z de la intrarea reactanților, se poate scrie următoarea ecuație de bilanț de căldură:

$$\Delta H A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) c_A = \rho w c_p \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}Z} = \frac{\rho c_p}{\tau} \cdot \frac{\mathrm{d}T}{\xi} \tag{1.29}$$

în care $\tau = \dfrac{L}{w}$ este timpul de rămînere în arzător (sau în țeava de reacție) și $\xi = L/Z$ este fracțiunea din lungimea totală a arzătorului la care concentrația combustibilului (de exemplu) A este c_A.

Dacă la intrarea în arzător, temperatura este T_0 și concentrația c_{A_0}, bilanțul de conservare al energiei este:

$$\rho w c_p (T - T_0) = w \Delta H (c_{A_0} - c_A) \tag{1.30}$$

Pentru reprezentarea grafică a termenului de căldură generată, este convenabil să se folosească termeni adimensionali, ca de exemplu:

$$\Phi = \frac{RT}{E} \tag{1.31}$$

Căldura de reacție din procesul adiabatic este complet absorbită de reactanții netransformați în proces. Notînd temperatura adiabatică a flăcării cu T_{ad} rezultă:

$$T_{ad} = \frac{c_{A_0} \Delta H}{\rho c_p} \tag{1.32}$$

sau în forma adimensională: $\dfrac{T}{T_{ad}} = \varkappa$.

Este de asemenea convenabil să se definească temperatura absolută T_e, la care fracțiunea de reactant convertit este $1/e$, pentru un timp de rămînere în reactor τ, rezultă:

$$A\tau = \exp\left[\frac{E}{RT_e}\right] = \exp\left[\frac{1}{\Phi_e}\right] \tag{1.33}$$

în care A reprezintă factorul cinetic independent de temperatură. Înlocuind parametrii adimensionali în ecuațiile (1.29) și (1.30) se obține:

$$\frac{d\varkappa}{d\xi} = (1 + \varkappa^\circ - \varkappa) \exp\left[\frac{1}{\Phi_e} - \frac{1}{\Phi}\right] = (1 + \varkappa^\circ - \varkappa) \exp\left(\frac{1}{\Phi_e} - \frac{1}{\Phi_a \varkappa}\right) \quad (1.34)$$

în care:

$$\Phi_a = \frac{R\Delta T_a}{E}$$

Cantitatea de $d\varkappa/d\xi = Q_g$ reprezintă căldura generată. Deoarece cantitatea maximă de căldură disponibilă este $\omega c_{A_0} \Delta H$, atunci:

$$\frac{d\varkappa}{d\xi} = Q_g = \frac{1}{\Delta T_{ad}} \cdot \frac{dT}{d\xi} = \frac{\rho w c_p \cdot \frac{dT}{d\xi}}{w c_{A_0} \Delta H} \quad (1.36)$$

Ecuația (1.36) este echivalentă cu o formă adimensională a curbei căldurii generate, pentru un arzător adiabatic și are forma asimetrică din fig. 1.10.

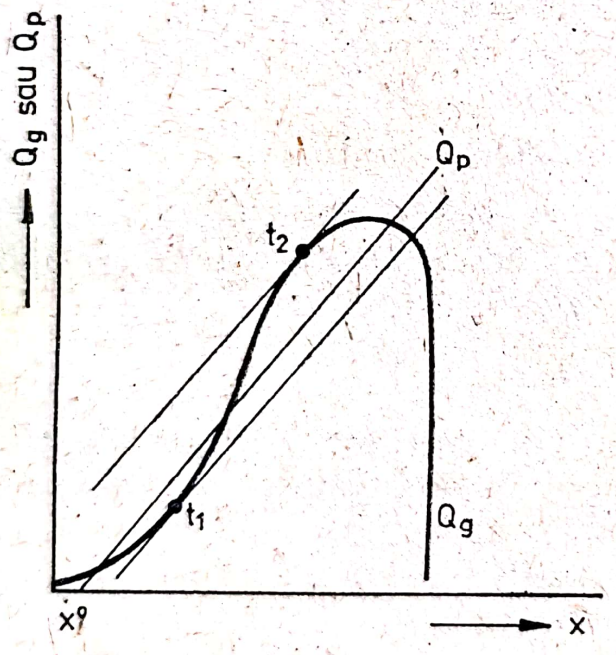


Fig. 1.10. Diagrama căldurii generate și a căldurii pierdute (Q_g și Q_p) în formă adimensională.

Parametrii adimensionali pot fi introduși într-o ecuație a vitezei de pierdere a căldurii, pe maximul de căldură disponibilă, Q_p. Pierderea de căldură depinde de debitul gravimetric ($w\rho$) și de diferența de temperatură ($T - T_0$) rezultă:

$$Q_p = \frac{\rho w (T - T_0)}{w c_{A_0} \Delta H} = \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}} = \varkappa - \varkappa^0 \quad (1.37)$$

Această ecuație reprezintă în fig. (1.10) o dreaptă cu panta unu.

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea zonei sau a punctului în care amestecul poate fi aprins și flacăra se autosusține, căldura generată fiind mai mare decît cea pierdută, se reduce la găsirea domeniului în care cei trei parametrii, Φ_c, Φ_{ad} și Φ_0 corespund cu o pierdere de căldură Q_p, care intersectează curba de generare a căldurii Q_g în mai mult decît un singur punct. (acesta fiind teoretic limita posibilității de aprindere). Această zonă este cuprinsă între tangentele t_1 și t_2 din fig. (1.10).

Dacă amestecul combustibil este prea sărac și nu poate genera mai multă căldură decît pierde, atunci se preîncălzește amestecul dîndu-i o cantitate de căldură suplimentară Q care să poată face pe $Q_g > Q_p$.

Așa se procedează cu gazele cu putere calorică mică, de exemplu cu gazele reziduale de la fabricarea negrului de fum, care, pentru a putea fi arse în cazane de abur, se scot din procesul tehnologic la circa 250°C, iar aerul de combustie se preîncălzește.

*

În condițiile aprinderii unui amestec combustibil, caracterul distribuției temperaturii (funcție de distanța spațială și de timp) se schimbă brusc. Se creează o tranziție abruptă de la o creștere lentă staționară la o creștere mare și rapidă. Dificultățile în rezolvarea ecuațiilor diferențiale sînt mari. De aceea, se recurge la una din cele două metode aproximative, dezvoltate de F r a n k-K a m e n e t s k i i. Soluția nestaționară, dezvoltată mai sus, în care nu se ține cont de variația spațială a temperaturii, ci de temperatura medie din mediul de reacție, funcție de timp și soluția staționară. În această ultimă soluție se consideră numai distribuția temperaturii prin tot mediul, fără să se țină seama de variația sa în timp. Soluția staționară ridică și problema masei critice și a aprinderii spontane, funcție de temperatura ambiantă.

1.4.1. Metode pentru determinarea temperaturii de aprindere

O metodă relativ simplă pentru determinarea temperaturii de aprindere a amestecurilor omogene combustibile (D i x o n și C o w a r d 1909) constă în trecerea unui curent din acest amestec printr-un tub încălzit cu o rezistență, la o anumită temperatură. Se ridică treptat temperatura țevii pînă cînd amestecul combustibil, în curgere, se aprinde. Diverse variante ale acestui procedeu sînt funcție de: diametrul și materialul tubului, viteza de curgere, modul de amestecare etc. Schematic, acest aparat se prezintă ca în fig. 1.11. Aparatele de acest tip sînt și standardizate (VDE · 0173/V43), cu referire mai ales la materialul din care se confecționează tubul cît și diametrul și lungimea lui.

Scanned with OKEN Scanner

Variația temperaturii de aprindere cu concentrația combustibilului în aer sau în oxigen este în general mică sau chiar neînsemnată. La hidrocarburile parafinice C_2—C_{10} se observă o scădere a temperaturii de aprindere cu creșterea concentrației combustibilului, de 20—30°C [18], între limitele minime și maxime.

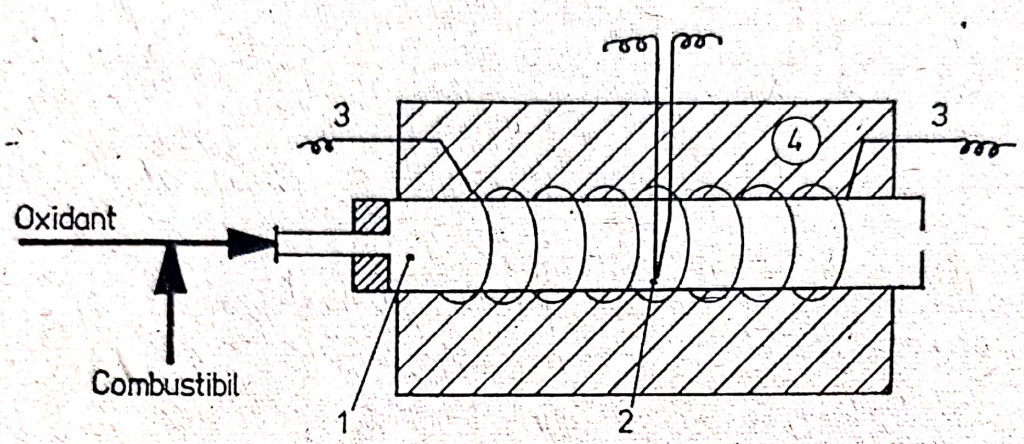


Fig. 1.11. Aparat pentru determinarea temperaturii de aprindere a amestecurilor combustibile în curgere printr-un tub încălzit:
1 — tubul interior; *2*—termocuplu; *3*— rezistența de încălzire; *4* — izolație termică.

Determinările efectuate cu tuburi ale aparatului de 2,1 cm, 3 cm și 6,5 cm diametru ale amestecurilor stoechiometrice de *n*-hexan, *n*-heptan și *n*-decan arată o scădere a temperaturii de aprindere cu creșterea diametrului. Determinările arată diferențe cu pînă la 30—40°C mai mici la tuburile cu diametrul de 6,5 cm față de cele cu diametrul de 2,1 cm.

Influențe mai mari, care merg pînă la 100°C se află între determinările efectuate cu țevi din diverse materiale și diametre (de exemplu din sticlă, alamă, oțel și oțel inoxidabil) [3].

O altă metodă folosită pentru determinarea temperaturii de aprindere este cea cu bile preîncălzite la diverse temperaturi care parcurg amestecul combustibil cu anumite viteze. Bilele se construiesc din diverse materiale — de exemplu cuarț, platină dezactivată, fără activitate catalitică — cu diametre de 2—6 mm, cu viteze de parcurgere a amestecului gazos de 1,2—4 m/s.

Prin această metodă, temperatura de aprindere este egală cu temperatura de ieșire a bilei din amestec. Se observă că temperaturile de aprindere determinate prin această metodă, scad mult cu creșterea diametrului bilei, și după regula generală, cu creșterea concentrației în combustibil. De asemenea, creșterea vitezei bilei, mărește temperatura de aprindere. În fig. 1.12 este dată temperatura de aprindere a unor amestecuri determinată prin metoda bilei calde, cu bile de cuarț și de platină dezactivată.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda determinării temperaturii de aprindere a amestecurilor neomogene, constă în injectarea unei picături de combustibil într-un vas de sticlă conic, plin cu aer sau cu oxigen, și menținut la o anumită temperatură; prin ridicarea temperaturii aerului sau oxigenului din vas, pînă la cea care se aprinde amestecul, se pot face determinări ale temperaturilor de aprindere, pentru diverși combustibili lichizi.

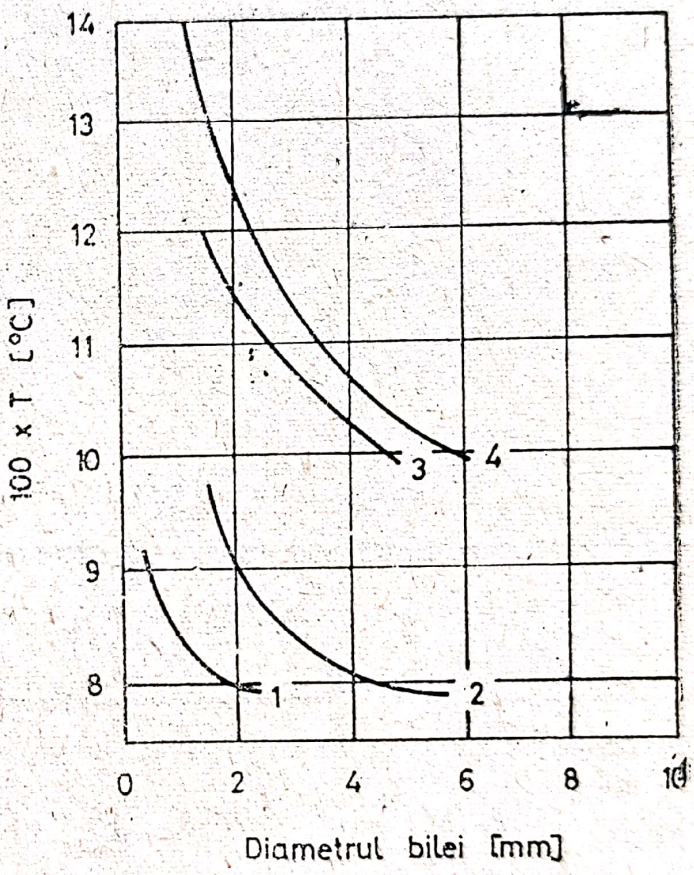


Fig. 1.12. Temperatura de aprindere a unor amestecuri, determinată cu bile de cuarț și de platină (dezactivată): *1* — amestec de 10% metan în aer — viteza bilei 1,2 m/s; *2* — amestec de 20% etan în aer viteza bilei 4 m/s; *3* — amestec 3% pentan în aer; viteza bilei 1,2 m/s; *4* — amestec de 3% pentan în aer, viteza bilei 4 m/s.

Aparatele de acest fel sînt standardizate (DIN — 14011 de ex.) diferențele între temperaturile de aprindere fiind influențate și de natura pereților vasului conic de 150 cm^3 folosit pentru determinare. În mod obișnuit se folosesc vase din cupru, fier, alamă, sticlă. Diferențele obținute prin metoda picurării combustibilului în vas nu depășesc 5—20°C, funcție de materialul vasului.

Temperatura de aprindere scade ușor cu creșterea presiunii, mai accentuat în zona 1—5 bari și destul de puțin peste 5—20 bari, așa cum se vede din fig. 1.13 [19].

În tabelul 1.6 sînt date temperaturile minime de aprindere ale unor substanțe.

Scanned with OKEN Scanner

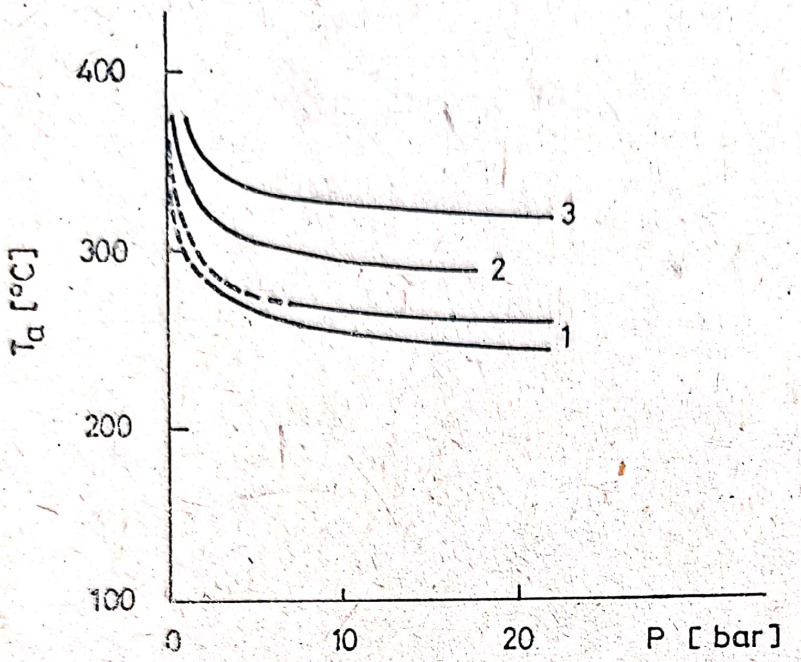


Fig. 1.13. Scăderea temperaturii de aprindere cu creșterea presiunii:
1 — uleiuri lubrifiante, 50—150°E/20°C; *2* — ciclohexanol; *3* — glicerină.

Tabelul 1.6

Temperatura minimă de aprindere a unor substanțe

Denumirea substanței	Formula chimică	Temperatura de aprindere, °C	Denumirea substanței	Formula chimică	Temperatura de aprindere, °C
Acetilenă	C_2H_2	305	Eter etilic	$C_4H_{10}O$	192
Acetonă	C_2H_6O	560	Gazolină C,O,73		299
Alcool butilic	$C_6H_{10}O$	345	Gazolină C.O.92		390
Alcool etilic	C_2H_6O	392	Gazolină C.O.100		429
Alcool izobutilic	$C_4H_{10}O$	433	Glicerină	$C_3H_8O_3$	393
			Heptan	C_7H_{16}	233
Alcool izopropilic	C_3H_8O	455	Hexan	C_6H_{14}	248
Alcool metilic	CH_4O	470	Hidrogen	H_2	575
			Izobutan	C_4H_{10}	544
Alcool propilic	C_3H_8O	439	Metan	CH_4	633
Benzen	C_6H_6	581	Naftalină	$C_{10}H_8$	559
Butadienă	C_4H_6	429	Nonan	C_9H_{20}	285
Butan	C_4H_{10}	441			
Butenă	C_4H_8	433	Octan	C_8H_{18}	230
Ciclohexan	C_6H_{12}	295	Oxid de carbon	CO	609
Ciclopropan	C_3H_6	298	Propan	C_3H_8	481
Decan	$C_{10}H_{22}$	250	Propenă	C_3H_6	458
Dodecan	$C_{12}H_{26}$	535	Stiren	C_8H_8	490
Etan	C_2H_6	472	Terebentină	$C_{10}H_{16}$	240
Etenă	C_2H_4	490			
Eter de petrol	—	329	Toluen	C_7H_8	552

Scanned with OKEN Scanner

1.4.2. Timpul de inducție

Amestecurile combustibile pot fi aprinse, așa cum s-a mai arătat, cu o scînteie electrică, prin compresie adiabatică, prin încălzire pînă la temperatura de aprindere, prin reacție chimică care poate produce local temperaturi ridicate, cu substanțe detonante, prin contact cu suprafețe sau sîrmă calde, prin unde de compresie, prin suprafețe catalitice etc.

În mod normal, între încălzirea locală a amestecului pînă la temperatura necesară aprinderii și începutul arderii (aprinderii) trece o anumită perioadă de timp, denumit timp de inducție, I. Se consideră că acest timp reprezintă durata necesară pentru formarea unei concentrații de radicali, suficiente pentru susținerea unei flăcări sau pentru propagarea unei explozii.

Timpul de inducție, I, poate fi dat într-o aproximație destul de bună, de relațiile:

$$I \sim e^{\frac{E}{RT}} \quad \text{sau:} \quad \ln I \sim \frac{E}{RT} + \varphi, \tag{1.38}$$

în care φ este un factor dependent de concentrație și de presiune.

La aprinderea prin încălzire sau la explozii în lanț, timpul de inducție este dependent de temperatură și de presiune:

$$I \sim \frac{A}{p^n} e^{\frac{E}{RT}} \tag{1.39}$$

din care se vede că timpul de inducție se micșorează cu temperatura. În relația (1.39) A este o constantă, p este presiunea iar n este ordinul de mărime al presiunii. Timpul de inducție este însă dependent într-o oarecare măsură și de concentrație.

Cea mai importantă dependență a timpului de inducție este cu temperatura. Amestecarea combustibilului preîncălzit peste temperatura de aprindere, cu oxidantul preîncălzit la aceeași temperatură, necesită un anumit timp de inducție. Cu cît temperatura de preîncălzire este mai ridicată, cu atît timpul de inducție este mai scurt (fig. 1.14). La temperaturi foarte ridicate, timpul de inducție se apropie de zero, aprinderea amestecului fiind aproape instantanee.

Dacă într-un focar industrial, flacăra s-a stins dintr-un motiv oarecare, iar temperatura pereților a rămas peste cea de aprindere, la reintroducerea amestecului, aprinderea și explozia necesită un timp de inducție, necesar pentru preîncălzirea amestecului și apoi pentru aprindere. Preîncălzirea gazului este dependentă și de transferul de căldură, de coeficientul de conducție etc.

Scanned with OKEN Scanner

Timpul de inducție nu poate fi stabilit după o anumită lege; el se determină experimental, variația sa cu temperatura și uneori și cu presiunea găsindu-se în diverse lucrări [1, 3, 4, 5]. El se determină prin injecția combustibilului într-un curent de aer cald cu viteze de 50—80 m/s. Timpul de inducție este determinat prin măsurarea distanței dintre punctul de injecție al combustibilului și locul unde se observă o flacără, împărțit la viteza gazului. Mărimea stropilor de combustibil injectat are o oarecare influență asupra timpului de inducție.

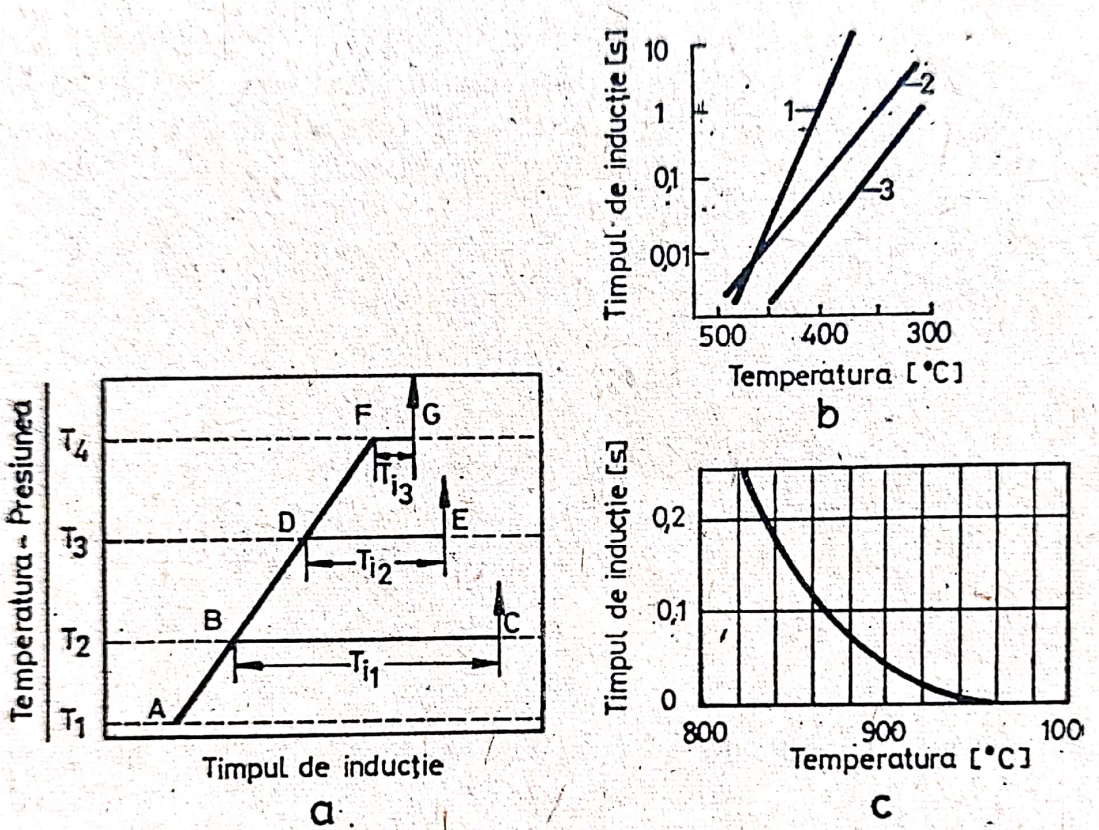


Fig. 1.14. Efectul temperaturii asupra timpului de inducție:

a — Ti_1; Ti_2; Ti_3 timpi de inducție; *b* — timpul de inducție al amestecurilor stoechiometrice; de: *1* — benzen; *2* — izooptan; 3 — *n*-heptan; *c* — timpul de inducție al amestecului CH_4/O_2, funcție de temperatură.

Timpul de inducție poate fi determinat prin compresia adiabatică. În acest caz, se obțin diverși timpi de inducție, funcție de 2 parametri: temperatura și presiunea [3].

Experimental, determinarea timpului de inducție prin compresie adiabatică se poate face într-un cilindru cu piston. Se comprimă amestecul combustibil într-un cilindru (izolat termic) pentru a i se ridica temperatura peste punctul de aprindere. Oprind brusc comprimarea la un anumit timp, se observă că este necesară o anumită durată, presiunea rămînînd constantă, pînă cînd are loc explozia amestecului, egală cu timpul de inducție. Reprezentarea grafică a timpului de inducție determinat prin compresie adiabatică este dată în fig. 1.15 iar timpii de in-

Scanned with OKEN Scanner

ducție la diverse presiuni, pentru amestecul hidrogen cu aer, arată în aceeași figură o pronunțată scădere cu creșterea temperaturii și a presiunii [3, 5].

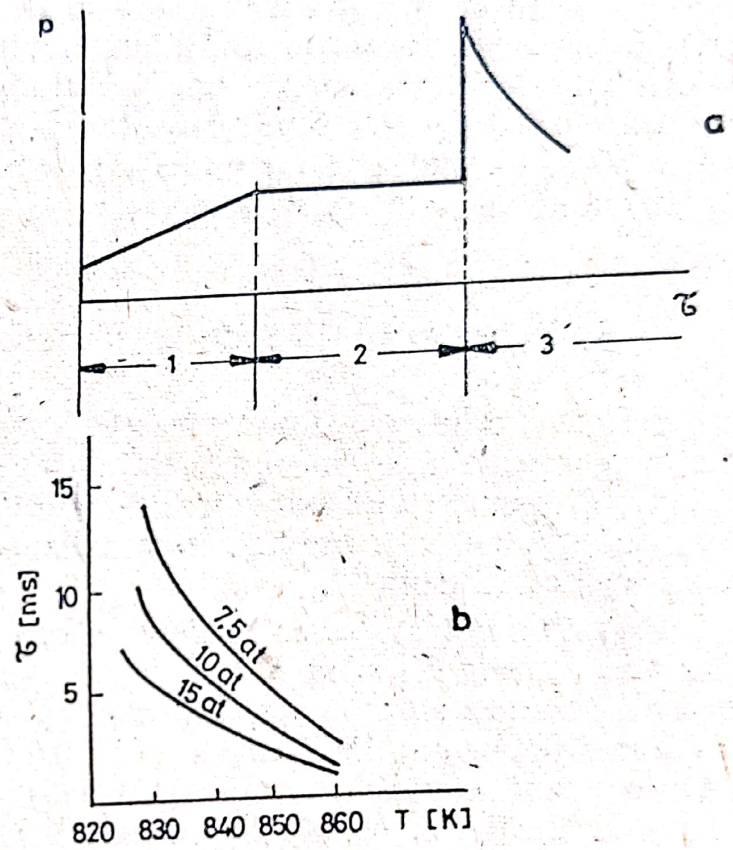


Fig. 1.15. Timpii de inducție determinați prin compresie adiabatică (schematic):

a — *1* — compresia adiabatică; *2* — timpul de inducție; *3* — explozia amestecului; *b* — timpii de inducție ai amestecului aer-hidrogen la diverse temperaturi și presiuni.

Timpii de inducție sînt dependenți și de concentrația în combustibil a amestecului. Astfel, la aceeași presiune și temperatură, timpul de inducție trece repede printr-un minim, la o anumită concentrație, după care urmează o creștere lentă cu concentrația.

În cazurile de mai sus, ca și la undele de șoc, create în tuburi speciale, temperatura gazului pe care se face determinarea timpului de inducție este practic egală cu a pereților recipientului (țevii, cilindrului etc.).

La aprinderea amestecurilor cu mici corpuri incandescente (de exemplu cu particule de fier aprinse în aer) sau cu scîntei electrice date de o bujie *, gazul se încălzește numai local. Căldura cedată de corpul incandescent introdus este direct proporțională cu masa, căldura specifică și diferența de temperatură. Uneori are loc și o reacție chimică exotermă între unul din gaze și particulele introduse (de exemplu arderea piliturii de fier la oxizi), trebuind astfel adunată și căldura de reacție.

* Prin bujie se înțelege un dispozitiv format din doi electrozi, cu distanță de 0,5—5 mm la care, aplicînd o tensiune la capetele opuse, se obține o scînteie.

De asemenea, la aprinderea electrică, căldura produsă de scînteie este dependentă de tensiunea și intensitatea curentului ca și de alți parametri constructivi ai bujiei, mai ales de distanța dintre electrozi.

În aceste cazuri de aprindere a amestecurilor explozive, pe lîngă timpul de inducție amintit mai înainte, dependent de cei patru factori: natura amestecului, concentrația, presiunea și temperatura, apare și *energia minimă de aprindere*, definită ca o sursă critică de energie, h_c, pe unitatea de suprafață a undei de combustie, sub care aprinderea amestecului nu mai este posibilă.

1.4.3. Energia minimă de aprindere

Pentru aprinderea unui amestec exploziv cu o sursă electrică sau cu particule fine, incandescente, este necesară o sursă critică de energie, h_c pentru amorsarea reacției dintre combustibili și oxidant [1]. Terminologia actuală implică nominalizarea și definirea unor „parametri critici ai sursei".

Prin volumul sursei se înțelege volumul de amestec exploziv asupra căruia se extinde distribuția de energie la sfîrșitul perioadei de încălzire. Prin *temperatura sursei se înțelege temperatura volumului sursei în originea sursei de energie.* Pentru a limita raza flăcării, acesteia îi corespund o temperatură critică a sursei, un volum critic al sursei și o perioadă critică de încălzire. Aceste trei cantități sînt interdependente; o sursă critică de energie nu este în măsură să aprindă un amestec exploziv, dacă temperatura inițială a sursei de căldură este sub temperatura critică, sau volumul încălzit depășește limita critică sau perioada de încălzire este prea lungă.

Perioada critică de încălzire este foarte scurtă, iar temperatura critică a sursei este foarte înaltă, corespunzător unei reacții chimice care se produce foarte repede în volumul sursei, la temperatură egală sau mai mare decît temperatura adiabatică de ardere.

Dependența între viteza de reacție și temperatura sursei este dată de constanta de viteză a reacției dedusă din ecuația lui Arrhenius. Constanta de viteză nu numai că este foarte mică la temperaturi scăzute, dar are creșteri inegale, la creșteri egale ale temperaturii, și anume la temperaturi scăzute, efectul asupra vitezei de reacție este mai mare decît la temperaturi ridicate. Deci, crescînd sursa de energie prin incremente succesive, descreșterea corespunzătoare a temperaturii sursei este din ce în ce mai mică, pînă se atinge limita inferioară a temperaturii sursei, peste această limită, o creștere importantă a energiei sursei tinde către o temperatură de aprindere constantă.

Scanned with OKEN Scanner

În privința surselor de energie pentru aprindere, s-a arătat că ele trebuie să aibă o temperatură ridicată și să se producă într-un volum ale cărui dimensiuni să nu depășească lungimea undei de combustie pentru a putea obține energii de aprindere comparabile cu energia minimă teoretică. Aceasta înseamnă de fapt o sursă de energie rapidă și condensată (compactă).

În gaze și pulberi suspendate, o scînteie a unei capacități electrice (condensator) este foarte indicată, deoarece ea se produce într-un timp foarte scurt (circa 10^{-7} s) are dimensiuni mici și realizează în consecință temperaturi foarte ridicate.

Altă posibilitate ar fi încălzirea unei rezistențe electrice cu intensitate mare de curent, la temperaturi ridicate și timp foarte scurt. Dacă perioada de încălzire este prea lungă, sursa de energie devine prea mare și temperatura critică a sursei descrește.

Din cauza relației exponențiale dintre viteza de reacție și temperatură, dată de ecuația lui Arrhenius, energia sursei funcție de perioada critică de încălzire crește repede pînă cînd temperatura sursei a descrescut la o valoare cvasiconstantă, după care variația devine liniară. Acest lucru este arătat în fig. 1.16, în care sînt date ilustrativ sursa de energie și temperatura critică a sursei funcție de perioada critică de încălzire [1].

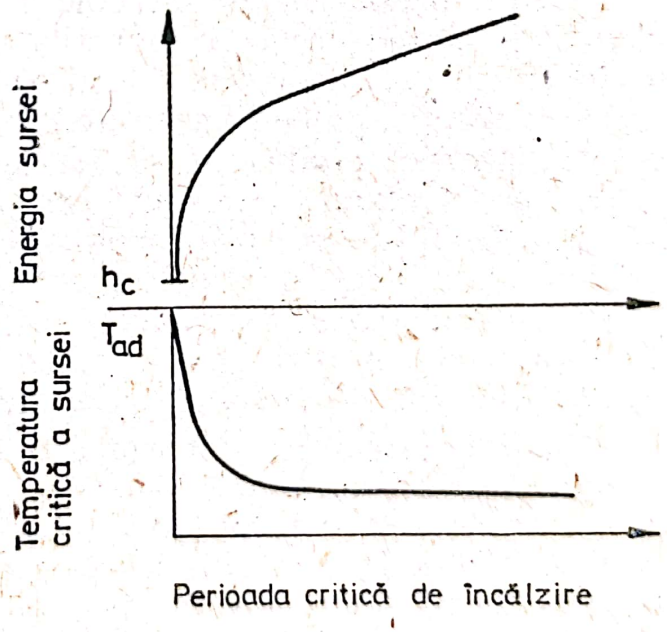


Fig. 1.16. Dependența dintre energia sursei și temperatura critică a sursei față de perioada critică de încălzire: (T_{ad} — temperatura adiabatică de ardere).

Capacitatea calorică a materialului din care este constituită sursa de aprindere joacă un rol important în proces. Dacă de exemplu, un corp solid cu temperatura puțin sub cea adiabatică de ardere este pus în contact cu un amestec combustibil, succesiunea fenomenelor (necatalitice) este aproximativ următoarea. Căldura corpului se transferă la amestec prin conducție, care, din cauza căldurii primite, intră în reacție.

Scanned with OKEN Scanner

Căldura de reacție care se adaugă celei a sursei, este transferată mai departe undei de combustie, care acumulează suficientă căldură pentru a întreține arderea. Oprirea procesului poate fi realizată prin disiparea căldurii de reacție în exterior, de exemplu prin pereții vasului care conține amestecul.

Dacă în locul corpului cald introdus în amestecul exploziv se introduce un corp cu suprafață catalitică activă față de amestecul exploziv, ca de exemplu platina, atunci are loc o reacție pe suprafață. Comparativ cu suprafețele necatalitice, pe suprafețele catalitice (care au o temperatură potrivită pentru amorsarea reacției, dar mult inferioară corpurilor cu suprafețe necatalitice) viteza de reacție este foarte mare și căldura de reacție nu se transferă decît în cantitate mică în mediul exploziv.

În stadiul următor se produce un gradient de temperatură invers, căldura acumulîndu-se în corpul cu suprafața catalitică, și nu se disipează în mediul combustibil ca la corpurile cu suprafață necatalitică. În acest fel, suprafețele catalitice (dacă sînt ale unui corp cu masă destul de mare) în loc să aprindă amestecul, inhibă aprinderea. Dacă masa corpului cu suprafața catalitică este destul de mică, de exemplu o sîrmă de platină, și este introdusă într-un amestec de oxigen și hidrogen, atunci căldura de reacție ridică mult temperatura sîrmei și aceasta la rîndul său aprinde amestecul.

Determinarea energiei minime de aprindere a amestecurilor explozive formate din același combustibil și același oxidant, dar la diverse concentrații sau la diverse diluții cu inerte (gaze inerte, care nu participă la reacție, pulberi inerte etc.) se face cel mai ușor cu ajutorul unor scîntei electrice produse între doi electrozi.

Energia minimă de aprindere este însă dependentă de o serie de factori care depind de amestecul exploziv (compoziția, diluția, presiunea, temperatura ș.a.) și care depind de aparatul cu care se face determinarea (distanța dintre electrozi, materialul din care sînt confecționați electrozii ș.a.).

Aparatele pentru determinarea energiei minime de aprindere a amestecurilor explozive de gaze, diferă mult de cele pentru pulberi.

Aparatele pentru determinarea energiei minime de aprindere a amestecurilor explozibile gazoase (Blanc, Guest, von Elbe, Lewis) sînt formate dintr-o bombă de oțel inoxidabil, cu diametrul de aproximativ 125 mm, în centrul căreia se montează electrozii. Distanța dintre electrozi poate fi ajustată cu ajutorul unui micrometru. Instalația electrică corespunzătoare este formată din condensatori, o serie de voltmetre calibrate împotriva efectului Corona, rezistori și miliampermetre de precizie. Instalația electrică este proiectată ca să aibă rezistența și pierderi Corona minime.

Electrozii sînt construiți din metale (fără efecte catalitice) sau izolați cu sticlă. Literatura citează o serie de detalii constructive și de

Scanned with OKEN Scanner

operare a diverselor încercări, astfel ca să se producă minimum de erori [1, 3, 4, 5, 12]. Energia minimă de aprindere, dată de relația $1/2\ CV^2$, se exprimă în milijouli și se determină mai ales pentru compoziția stoechiometrică. Datele de literatură indică de obicei tensiunea de lucru V, (kilovolți), capacitatea C (microfarazi) și indică energia minimă de aprindere a amestecului de o anumită compoziție, în milijouli. Aceste valori ale energiei minime de aprindere se găsesc în tabelul 1.7.

Tabelul 1.7

Diametrele de stingere critic (D_T) și energiile minime de aprindere pentru amestecuri de combustibili cu oxigen-azot [1]

Combustibilul	Procentul de combustibil	Raport molar $O/(O_2+N_2)$	Presiunea, bari	Tensiunea scînteii, kV	Energia min. de aprindere, h_c, mJ	Diametrul de stingere, D_T, cm
1	2	3	4	5	6	7
M	9,5	0,21	0,20	4,20	6,43	0,914
	12,5	0,21	1,00	15,00	6,41	0,889
E	9,5	0,21	0,25	4,60	3,40	0,682
	9,5	0,21	0,33	4,60	2,00	0,508
T	20,0	0,35	0,33	6,15	1,73	0,457
	9,5	0,21	0,67	8,30	0,79	0,318
A	9,5	0,21	1,00	8,60	0,33	0,216
	16,0	0,35	0,50	4,00	0,24	0,178
N	9,0	0,21	2,50	13,30	0,133	0,139
	20,0	0,67	0,50	2,80	0,030	0,076
E	6,5	0,21	0,20	4,55	4,70	0,787
	8,0	0,21	0,33	6,80	1,94	0,508
T	4,0	0,21	1,00	15,10	1,58	0,457
	10,0	0,35	0,20	3,00	0,72	0,318
A	7,0	0,35	0,33	3,50	0,36	0,225
	5,6	0,21	1,00	8,50	0,31	0,211
N	5,0	0,67	1,00	6,80	0,18	0,165
	10,0	0,35	0,50	2,70	0,126	0,124
	17,0	1,00	0,33	1,35	0,027	0,066
	17,0	1,00	1,00	1,27	0,0019	0,020
P	5,0	0,21	0,10	6,05	2217	1,62
	14,0	0,35	0,50	5,90	1,91	0,508
R	12,0	0,35	0,50	5,20	0,40	0,229
	20,0	0,67	0,33	2,65	0,20	0,165
O	6,5	0,35	0,75	4,10	0,065	0,101
	9,0	1,00	0,33	2,65	0,049	0,088
P	20,0	0,67	1,00	2,70	0,020	0,063
	20,0	1,00	0,50	1,85	0,014	0,051
A	12,0	0,67	1,00	5,80	0,0068	0,030
N	16,0	1,00	1,00	1,32	0,009	0,022

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.7 (continuare)

1.	2	3	4	5	6	7
H	70,0	0,35	0,20	3,70	3,80	0,673
I	10,0	0,21	0,20	4,30	1,62	0,482
D	57,0	0,21	0,50	5,00	0,72	0,312
R	10,0	0,67	0,33	2,80	0,27	0,191
O	30,0	0,50	0,33	2,00	0,070	0,114
G	30,0	1,00	0,33	1,55	0,031	0,089
E	40,0	0,21	1,00	8,80	0,028	0,076
N	30,0	0,21	1,00	3,10	0,019	0,064
	80,0	1,00	1,00	3,05	0,014	0,058
	70,0	1,00	1,00	2,03	0,006	0,038

Energia minimă de aprindere crește cu scăderea distanței dintre electrozi, iar sub o anumită distanță, amestecurile nu mai pot fi aprinse.

În fig. 1.17 este dată energia minimă de aprindere, h_c, a amestecurilor stoechiometrice de metan-aer, funcție de distanța dintre electrozi, d, la presiunea și temperatura ambiantă [20]. Pentru acest caz, diferențele dintre electrozii liberi și cei izolați cu sticlă, la distanțe de peste 20 mm, nu apar diferențe semnificative.

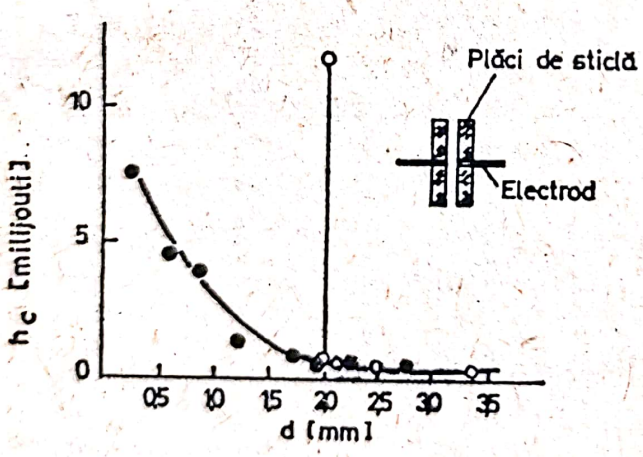


Fig. 1.17. Energia minimă de aprindere, h_c, funcție de distanța dintre electrozi, d, pentru amestecurile stoechiometrice de metan-aer, la presiunea atmosferică; ●●● electrozi liberi; ○○○ electrozi izolați cu sticlă.

În fig. 1.18 este dată valoarea energiei de aprindere a diverșilor combustibili în amestec cu aerul, funcție de concentrație. Pe baza acestei diagrame se poate determina energia de aprindere a diverselor amestecuri, aplicîndu-se energiei de aprindere a amestecurilor stoechiometrice cunoscute, corecția:

$$\left(\frac{c_{comb}}{c_{aer}}\right)\left(\frac{c_{aer}}{c_{comb}}\right)_{stoech}$$

Scanned with OKEN Scanner

În aceeași diagramă, inertul, adică azotul, a fost înlocuit în amestecurile cu hidrogen (II) cu argon și în (III) cu heliu, constatîndu-se o creștere a energiei minime de aprindere [3, 21].

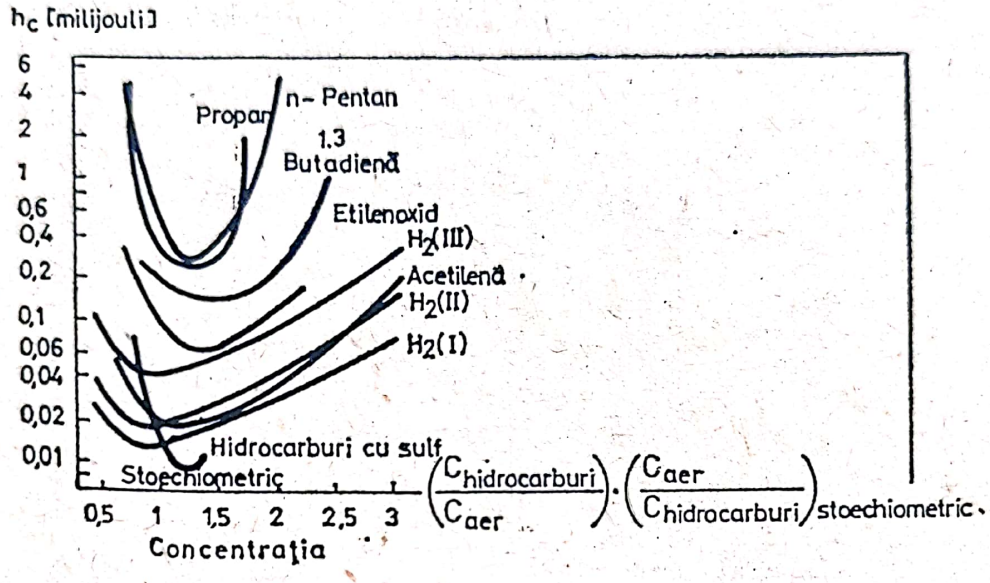


Fig. 1.18. Energia minimă de aprindere a combustibilului în amestec cu aerul. La hidrogen [21] în (II) s-a înlocuit azotul cu argon și la (III) cu heliu.

Variația energiei minime de aprindere cu presiunea este în general mică, menționîndu-se faptul că sub o anumită presiune, minimă, aprinderea amestecurilor nu mai este posibilă. Fenomenul poate fi comparat cu cel referitor la limitele de aprindere (v. fig. 1.5). În fig. 1.19 este redată creșterea valorii energiei minime de aprindere a amestecurilor de etan-aer, cu scăderea presiunii sub cea atmosferică [1].

Energia minimă de aprindere a pulberilor este dependentă, de asemenea, de o serie de factori: natura pulberii, mărimea particulelor, natura scînteii, temperatura pulberii ș.a.

S-ar părea că temperatura ridicată a amestecului ar conduce la o micșorare a energiei de aprindere. Cercetările efectuate cu praf de cărbune arată în adevăr o scădere a energiei minime de aprindere pînă la 200°C, după care are loc o nouă creștere [2, 22].

De asemenea, tipul scînteii joacă un anumit rol în energia minimă de aprindere; energia dată de o bujie este în general mai exact măsurată și indicată în datele de literatură, în aparatele convenționale (de tipul aparatului Hartmann sau în tuburi) sau neconvenționale, decît energia provenită din descărcări electrostatice sau din frecări (de exemplu de încălțăminte pe pardoseli care produc scîntei). În general, o energie minimă de aprindere a unei pulberi în aer, de ordinul a 25 mJ

Scanned with OKEN Scanner

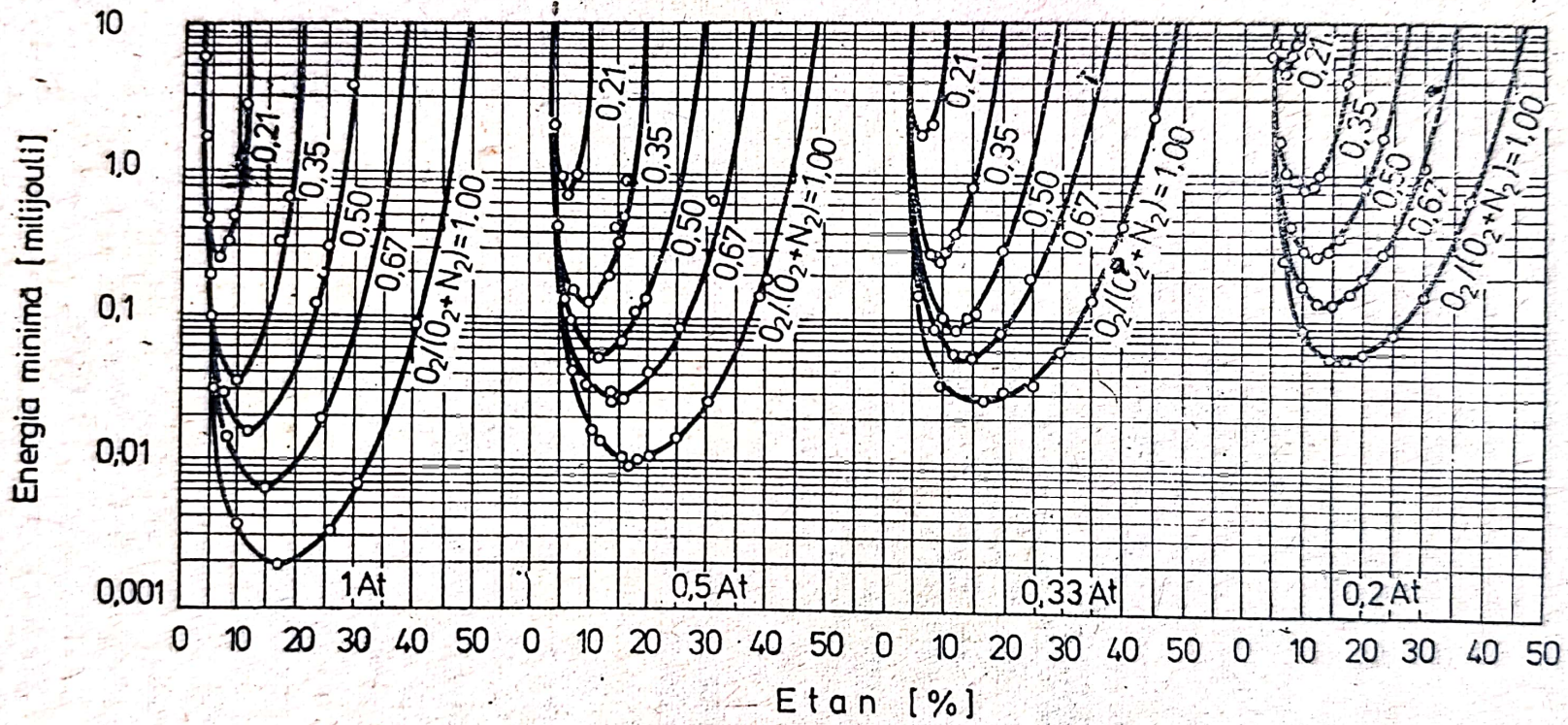


Fig. 1.19. Energia minimă de aprindere cu scînteie a amestecurilor de etan, oxigen și azot la presiunea de 0—1 bar abs., funcție de concentrația etanului. Curbele corespund unui raport constant de oxigen și azot [1].

Scanned with OKEN Scanner

necesită precauții la manevrare, iar dacă ea este sub 10 mJ se iau măsuri speciale pentru îmbrăcămintea și încălțămintea operatorilor, construcția instalației, a pardoselilor etc.

Pentru amestecurile hibride, determinarea energiei minime de aprindere ridică mai multe probleme, mai ales dacă gazul combustibil este format din mai mulți componenți. În cap. 6 se va indica practica determinărilor, pentru a lua cele mai sigure măsuri de protecție.

1.5. DIAMETRUL MINIM DE PROPAGARE A FLĂCĂRII (DIAMETRUL DE STINGERE)

Se presupune că arderea (explozia sau detonarea) unui amestec combustibil are loc într-un tub metalic, cu diametrul D și lungimea l. Suprafața de transfer de căldură, din interiorul tubului spre mediul înconjurător este: $S = \pi D_T l$ (D_T — diametrul de stingere). Dacă procesul chimic (arderea) se produce cu viteza r, măsurată ca numărul de moli de produs care se formează într-o secundă, cantitatea de căldură degajată în întreg volumul tubului, V $\left(\text{în care } V = \frac{\pi D_T^2 l}{4}\right)$ va fi:

$$q = VQ'r \tag{1.40}$$

în care: $Q' = \frac{Q}{N}$, Q fiind căldura de reacție și N — numărul lui Avogadro.

Dacă se neglijează numărul de moli de reactanți consumați în faza inițială a reacției, viteza de reacție r, depinde de numărul de moli din reactantul A și de temperatura absolută de reacție T. Viteza de reacție poate fi exprimată pentru reacții unimoleculare prin:

$$r_1 = k_1 A \exp(-E/RT) \tag{1.41}$$

și pentru reacții bimoleculare:

$$r_2 = k_2 A^2 \exp(-E/RT) \tag{1.42}$$

Rezultă:

$$Nq_1 = VQkA^n \exp(-E/RT) \tag{1.43}$$

în care $n = 1$ pentru reacții monomoleculare, 2 pentru reacții bimoleculare.

Căldura transferată prin pereții tubului de reacție (arzătorului) va fi:

$$q_2 = K \cdot S(T - T_0) \tag{1.44}$$

în care: K este coeficientul total de transfer, $S = \pi Dl$ și T_0 — temperatura peretelui.

Scanned with OKEN Scanner

În fig. 1.20 *a* și *b* sînt reprezentate variațiile lui q_1 și q_2 cu temperatura [12].

Pentru ecuația (1.44), variația lui q_2 cu T este o dreaptă care taie abscisa în T_0.

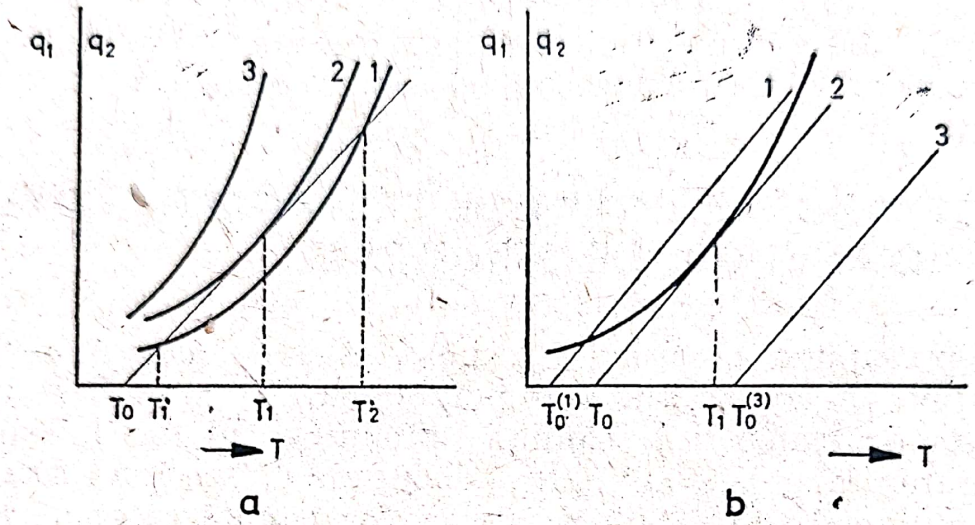


Fig. 1.20. Variația căldurii produse de reacție (q_1) cu temperatura (a) și a căldurii transferate (q_2) cu temperatura (b):
$1 - A = A_1$; $2 - A = A_2$; $3 - A = A_3$.

Cînd $A = A_1$, $q_1 > q_2$ inițial și gazul de reacție se încălzește pînă cînd ajunge la temperatura T_1' care corespunde cu intersecția curbei q_1 cu dreapta q_2 și unde $q_1 = q_2$. Dacă temperatura crește în continuare, $T > T_1$, se vede că $q_2 > q_1$ astfel încît dacă între T_0 și T_1' gazul s-a încălzit, peste T_1 gazul se răcește din nou.

Numai în cazul în care gazul se încălzește peste T_2' (de exemplu prin compresie adiabatică) punctul în care dreapta q_2 intersectează din nou curba q_1 și $q_1 > q_2$, gazul continuă să-și mărească temperatura și poate ajunge să explodeze. Acest al doilea punct nu dă o temperatură stabilă și cînd $T < T_2'$, temperatura scade înapoi la T_1', iar cînd $T > T_2'$, are loc explozia.

Rezultă că, în acest caz, reacția nu conduce la autoaprindere ci temperatura gazelor este scurt timp peste cea a peretelui tubului.

Dacă presiunea gazului crește, numărul moleculelor care reacționează se mărește ($A = A_3$) cele două curbe q_1 și q_2 nu se mai intersectează, q_1 fiind totdeauna mai mare decît q_2, gazul se încălzește continuu, reacția se produce cu viteză din ce în ce mai mare, pînă cînd are loc explozia prin autoaprindere. Curba 2 are un singur punct critic, de autoaprindere, pentru o temperatură T_0 dată.

Dacă, în timp ce se menține presiunea constantă, variază T_0 în domeniul $T_0^{(1)} < T_0 < T_0^{(3)}$ se obțin rezultatele din fig. (1.20, *b*) în care există o curbă q_1 și trei drepte q_2, pentru cele trei valori ale lui T_0.

Scanned with OKEN Scanner

Se vede de mai sus că pentru $T_0 > T_0^{(1)}$ nu se obține autoaprindere, iar pentru $T_0 < T_0^{(3)}$ are loc explozia. Cea mai mică temperatură de autoaprindere, T_{a_0} este cea pentru care $q_1 = q_2$ în care dreapta (2) este tangentă la curba q_1, pentru o anumită presiune P a gazului.

Din cele de mai sus rezultă că există mai mulți factori de care depinde mărimea diametrului unui tub, care poate întreține o flacără sau care poate conduce la autoaprinderea unui amestec reactant (combustibil). Oricum, atunci cînd căldura generată de reacție este superioară celei transferate prin perete, reacția se autoaccelerează pînă cînd se produce explozia sau detonația, în anumite condiții dependente mai ales de compoziții.

Invers, pentru un tub de reacție cu un anumit diametru, se pot găsi, în anumite limite, dependente de temperatura peretelui, T_0, de căldura de reacție Q, de viteza de reacție r și de presiunea de lucru P, condițiile necesare pentru conducerea unei unde de combustie, de explozie sau de detonație. Cel mai mic diametru la care totuși reacția se autoaccelerează, reprezintă diametrul minim specific fiecărui reactant (combustibil) pentru anumite condiții de temperatură și de presiune.

Determinarea practică a diametrului minim de tub, care poate propaga o undă de combustie, explozie sau detonație, în amestecuri explozive adecvate, se poate face în mai multe moduri. De exemplu, pentru unda de combustie, la capătul unui tub prin care curge amestecul exploziv, se aprinde o flacără stabilă. Se oprește curgerea amestecului. Dacă flacăra se propagă în tub, se micșorează diametrul tubului pînă cînd propagarea nu se mai produce. Se procedează în același mod și cu propagarea celorlalte unde de explozie sau de detonație.

Fenomenul poate avea încă o explicație, în afară de cea a transferului de căldură prin pereți, și anume, cu scăderea diametrului, la unda de combustie, care se propagă prin radicali și atomi și prin transfer de căldură, numărul de ciocniri la perete al atomilor și al radicalilor este mai mare, provocîndu-se micșorarea lor prin recombinări în molecule.

Diametrul minim al unui tub care poate propaga o undă de combustie sau de explozie ori detonație este numit și „distanța de quench* și este într-o corelare inversă cu viteza de ardere a amestecului. O serie de parametri determină diametrul minim al unui tub, care poate propaga, de exemplu, unda de combustie, astfel:

— temperatura scade diametrul minim de propagare al unui amestec combustibil, cu compoziția constantă, de exemplu stoechiometrică, (fig. 1.21);

— creșterea concentrației în combustibil a amestecului, micșorează de asemenea diametrul minim de propagare, (fig. 1.22);

---

* Dacă exprimă distanța dintre două plăci paralele.

Scanned with OKEN Scanner

— creșterea presiunii, așa cum s-a arătat mai înainte, micșorează diametrul de propagare. Între presiune și D_T diametrul tubului) există următoarea relație aproximativă [4]:

$$D_T \sim 1/P^n \tag{1.45}$$

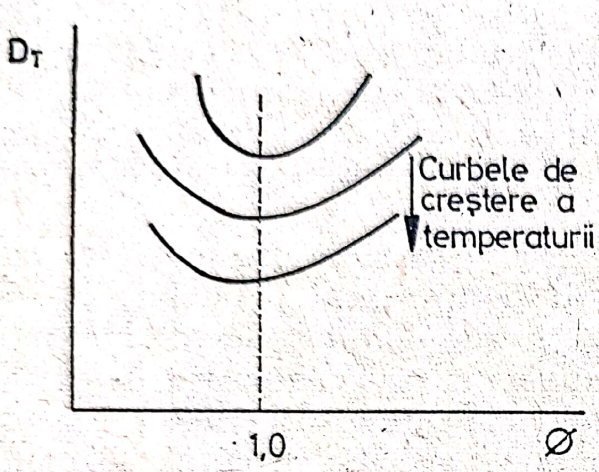


Fig. 1.21. Efectul temperaturii asupra diametrului de quench (∅ este compoziția raportată la amestecul stoechiometric).

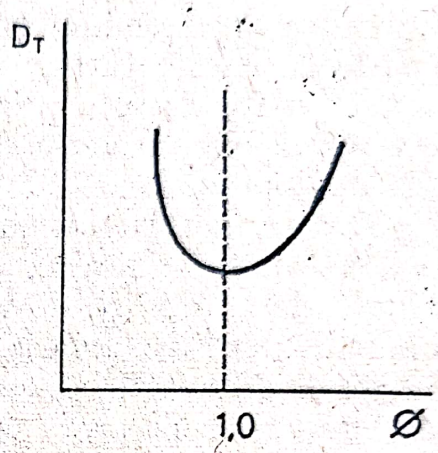


Fig. 1.22. Efectul concentrației asupra diametrului de quench.

Pentru unii combustibili, n are valori puțin mai mici decît unitatea, pentru majoritatea, $n \sim 1$:

— energia de aprindere și tensiunea curentului (în cazul aprinderii electrice) au de asemenea o oarecare influență asupra diametrului minim de propagare.

În tabelul 1.7 sînt date diametrele minime de propagare, D_T, în cm, pentru o serie de combustibili (metan, etan, propan, hidrogen) în amestec cu oxigen și azot (dat sub formă de raport $O_2/(O_2+N_2)$ în moli), presiunea, P, tensiunea, V, în kV și h_c, energia minimă de aprindere în milijouli.

1.6. STABILITATEA FLĂCĂRILOR CU PREAMESTEC. ÎNTOARCEREA ȘI STINGEREA FLĂCĂRILOR

Noțiunea de stabilitate a flăcărilor este asociată cu trei fenomene caracteristice: ancorarea flăcării de pereții arzătorului (de exemplu la becul Teclu, Bunsen ș.a.), întoarcerea flăcării în arzător și stingerea flăcării. Acest din urmă fenomen poate fi asociat cu diametrul minim

Scanned with OKEN Scanner

de propagare sau distanța de quench la arderea în tuburi ca și de desprinderea flăcării de pe pereții arzătorului, odată cu creșterea vitezei amestecului combustibil peste anumite limite, depărtarea progresivă a flăcării de arzător pînă la stingerea ei.

Fenomenul de întoarcere a flăcării este de asemenea legat de viteza de curgere a amestecului combustibil. Scăderea vitezei de curgere sub cea de ardere are ca urmare întoarcerea flăcării în arzător, uneori cu urmări grave, scăderea în continuare a vitezei de curgere a amestecului avînd drept consecință stingerea flăcării.

1.6.1. Ancorarea flăcării de arzător

Dacă se consideră o flacără cu preamestec, obținută prin potrivirea debitului de amestec combustibil într-un arzător Bunsen, astfel ca flacăra să fie ancorată de marginea arzătorului (flacăra stabilă), fenomenul poate fi explicat cu ajutorul vitezei de curgere în tub [1, 4, 5, 10].

Considerînd tubul prin care curge laminar amestecul, (fig. 1.23), profilul de viteză al amestecului combustibil, la gura arzătorului, va fi, conform curgerii Poiseuille, în jet laminar, aproape zero la perete și maxim în centrul curentului. Curgerea fiind în curent paralel cu pereții arzătorului, unda de combustie se va forma în curent, marginea ei fiind așezată pe peretele tubului. La margine, pe peretele arzătorului, viteza de ardere este mică, din cauza pierderii căldurii și a radicalilor și atomilor (care prin ciocnire cu peretele se recombină). Din această cauză, viteza de ardere este inferioară celei de curgere ($w_f < w_g$) și unda de combustie este împinsă în sus de curentul de gaz. Spre centrul arzătorului, pierderea de căldură este mai mică și continuatorii de lanț (radicalii și atomii) au concentrații mai mari, astfel încît viteza de ardere crește pînă o egalează pe cea de curgere — și ea în creștere — apoi o depășește. Cînd viteza de ardere este superioară celei de curgere, atunci unda se mișcă înapoi spre poziția de echilibru.

1.6.2. Întoarcerea flăcării

Se consideră că dintr-un motiv oarecare, flacăra se întoarce în tubul arzătorului. De asemenea, în graficul din fig. 1.24 se consideră viteza și distanța undei de combustie din tub [1, 4]. Distanța, d_p, dintre perete și paralela la perete, care trece prin vîrful flăcării, se numește distanța de penetrație (ca fiind practic jumătate din diametrul arzătorului D_T).

Scanned with OKEN Scanner

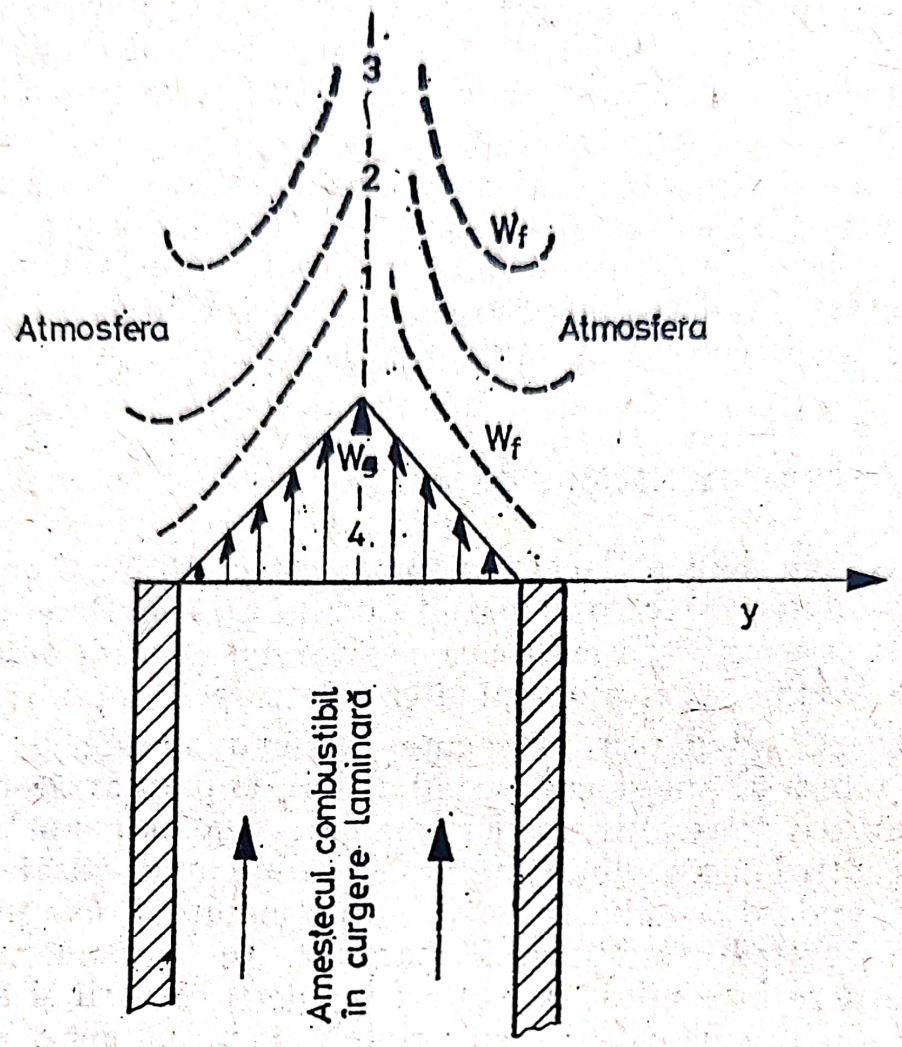


Fig. 1.23. Schema stabilizării undei de combustie la curgerea laminară a amestecului combustibil:

1 — unda de combustie are viteza, w_f, mai mică decît viteza amestecului w_g ($w_g > w_f$); *2* — poziția de echilibru, $w_g = w_f$; *3* — viteza de ardere depășește pe cea de curgere; $w_g < w_f$, unda de combustie se deplasează spre poz. 2; *4* — profilul de viteză al amestecului combustibil.

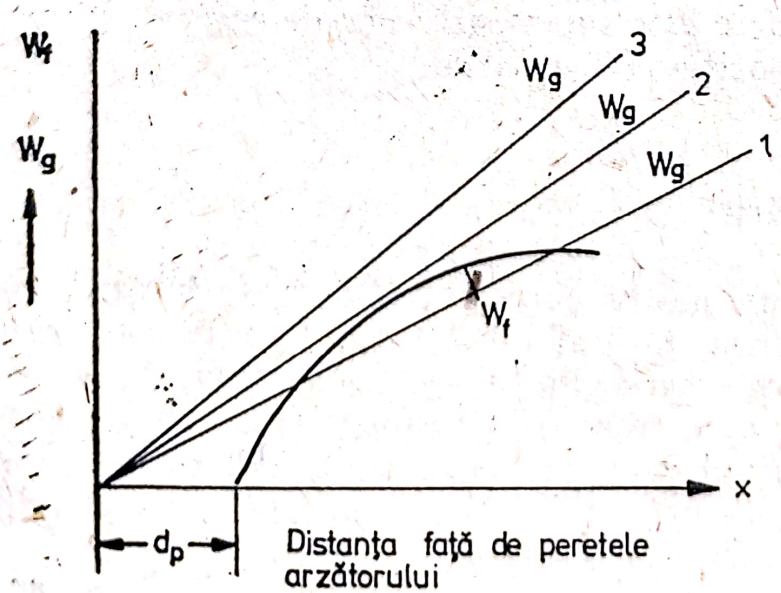


Fig. 1.24. Viteza de ardere și viteza amestecului combustibil în interiorul tubului arzătorului. Curba *2*, limita de viteză pentru întoarcerea flăcării [1].

Scanned with OKEN Scanner

Din fig. 1.24 se observă că atunci cînd w_g este în poziția *1*, depășind viteza de ardere, w_f, combustia decurge normal; cînd w_g ajunge în poziția *2*, tangentă la w_f, aceasta este viteza minimă, înainte de întoarcerea flăcării.

În sfîrșit, cînd w_g ajunge în poziția *3*, secantă la w_f, se produce fenomenul de întoarcere a flăcării sau de ardere înapoi.

Dacă diametrul arzătorului, D_T, este suficient de mare, astfel încît profilul vitezei gazului la marginea undei de combustie să poată fi considerat liniar, pentru viteza gazului, w_g, se poate scrie următoarea ecuație:

$$w_g = gy \tag{1.46}$$

în care y este distanța de la limita curentului (v. și fig. 1.23) iar g este gradientul vitezei limită. Dacă viteza gazului scade, respectiv dacă debitul se micșorează, g scade și poziția de echilibru *2* din fig. (1.24) se deplasează în jos spre marginea arzătorului. O scădere și mai mare a debitului aduce viteza de curgere a amestecului combustibil la o valoare inferioară, în oricare punct, vitezei de ardere, iar unda de combustie se deplasează împotriva curentului, în interiorul tubului arzătorului. Acesta este fenomenul de întoarcere a flăcării sau ardere înapoi, valoarea critică a lui g cînd fenomenul începe să se producă se notează cu g_i.

O serie de relații sau criterii, care se găsesc în literatura de specialitate, indică modalități pentru calculul vitezei de întoarcere, w_i sau a lui g_i [5, 23].

Pentru g_i se indică următoarele relații:

$$g_i = K_i w_L^2/a \tag{1.47}$$

în care: K_i are valori cuprinse între 0,04—0,1, iar pentru curgere laminară, $K_i \sim 0{,}062$.

w_L este viteza de ardere la curgere laminară și ardere adiabatică; a este coeficientul de difuziune termică, m²/h.

Pentru amestecul metan-oxigen, se indică următoarea relație experimentală:

$$g_i = 1{,}4\,(w_L/D_T)^{1{,}17} \tag{1.48}$$

în care: D_T este diametrul minim de propagare, $g_i = \dfrac{w_f}{D_T}$ (s^{-1}).

Pentru curgerea turbulentă, de asemenea pentru amestecul metan-oxigen se dă următoarea relație:

$$g_i = 0{,}076 w_L^2/a \tag{1.49}$$

Scanned with OKEN Scanner

O relație între viteza de întoarcere și diametrul arzătorului, are forma următoare:

$$w_i = 2\sqrt{D} - 3{,}5 \qquad (1.50)$$

diametrul tubului arzătorului fiind dat în mm.

Orientativ, se indică valori ale rapoartelor dintre viteza de ardere și de întoarcere, de 4,5 la curgerea laminară și 3,5 la cea turbulentă.

Unii componenți din gazul combustibil, ca de exemplu CO, CO_2, H_2 favorizează întoarcerea flăcării, iar alții, ca CH_4, C_6H_6 împiedică sau întîrzie producerea fenomenului.

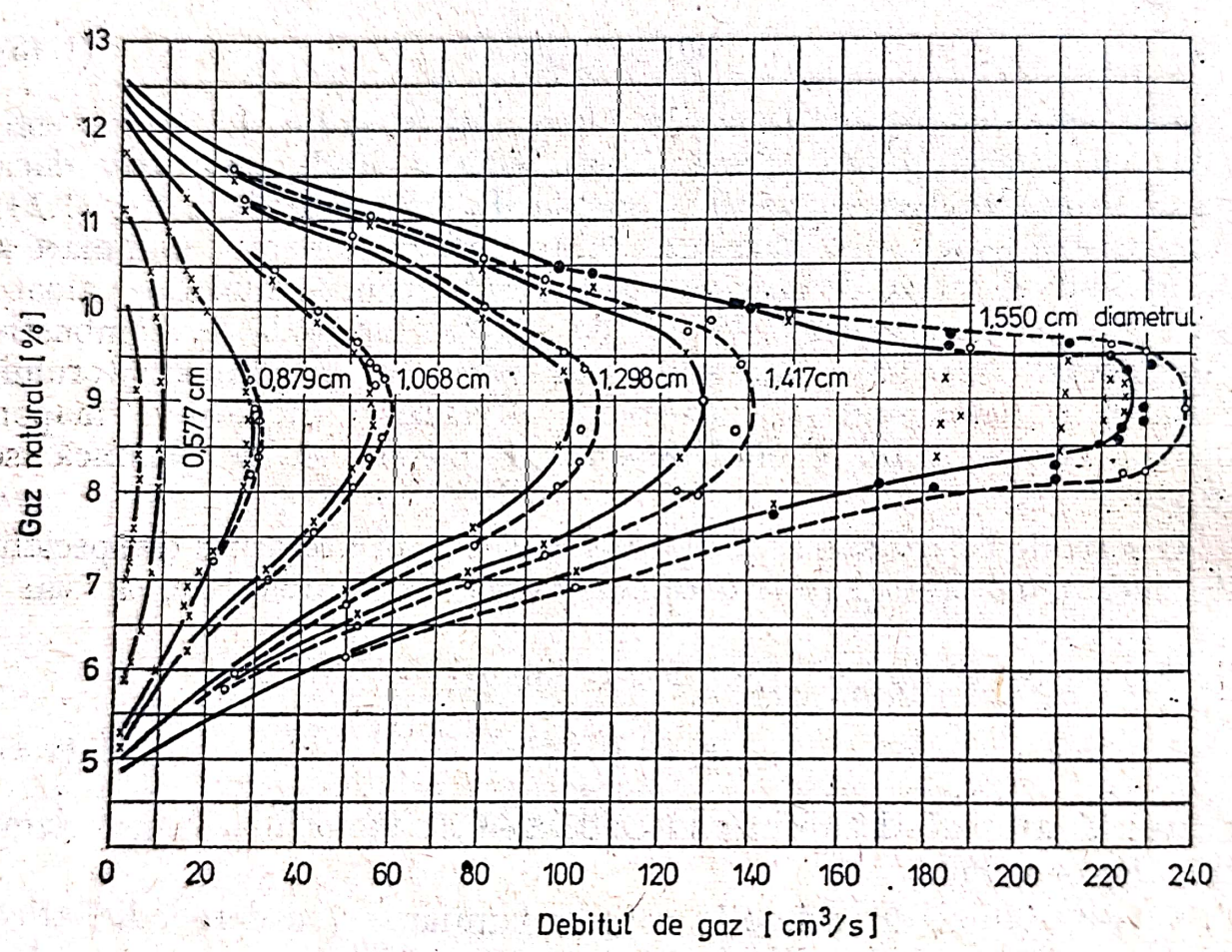


Fig. 1.25. Debitele critice (vitezele) ale flăcărilor de gaz natural pentru întoarcerea flăcării în tuburi de diverse diametre, la temperatura flăcării:
--- O --- — începutul întoarcerii flăcării în tub; ● — întoarcerea parțială a flăcării în tub; —×— — întoarcerea efectivă a flăcării.

Mai importante decît relațiile (1.47—1.50) sînt diagramele experimentale care arată viteza de curgere a amestecurilor combustibile de diverse concentrații, în arzătoare cilindrice de diferite diametre, la care flacăra se întoarce în arzător [1]. O asemenea diagramă este dată în fig. 1.25 și arată curgerea critică pentru întoarcerea flăcării, pentru flăcările amestecului de gaz natural-aer (gaz metan) în tuburi cu diverse

Scanned with OKEN Scanner

diametre, la temperatura ambiantă. Creșterea temperaturii gazului pînă la circa 100°C nu afectează viteza de întoarcere a flăcării. Punctele de pe ordonată, care arată curgerea zero, corespund cu diametrele minime de propagare. Ele pot fi reprezentate într-o diagramă ca cea din fig. 1.26 pentru amestecul de gaz natural-aer.

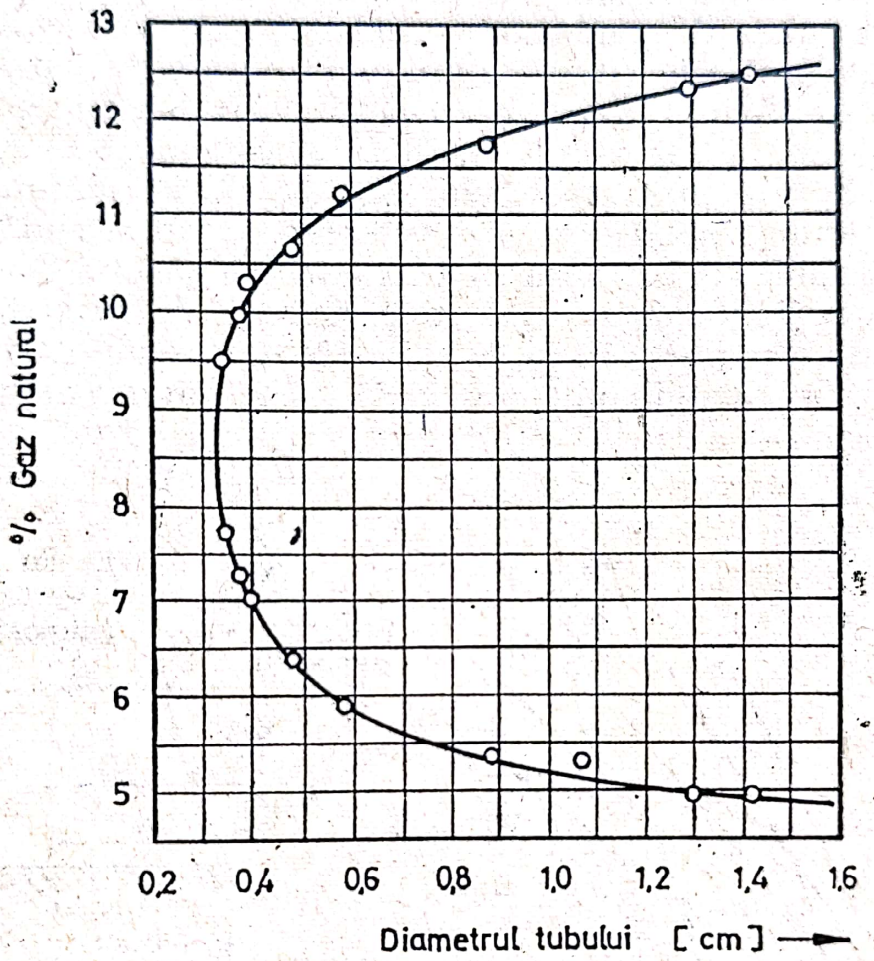


Fig. 1.26. Diametrul minim de propagare al flăcării în tuburi de diverse diametre; amestecuri combustibile de gaz natural-aer.

1.6.3. Desprinderea și stingerea flăcării

Dacă viteza amestecului în tubul arzătorului crește progresiv, flacăra se lungește la început, apoi se desprinde de marginea tubului arzătorului, depărtîndu-se continuu, pînă cînd se stinge. În acest caz, g din ecuația (1.46) se notează cu g_a, și este dat de aceeași relație (1.47):

$$g_a = K_a w_L^2 / a \qquad (1.51)$$

pentru K_a, K a r l o v i t z [23] indică valori egale sau mai mari de 0,23.

Scanned with OKEN Scanner

Este important să se arate că atunci cînd distanța flăcării crește față de marginea tubului arzător, amestecul combustibil se diluează progresiv, prin difuziunea aerului din atmosfera înconjurătoare iar viteza de ardere scade corespunzător. Prin desprinderea flăcării de marginea arzătorului, viteza globală de ardere crește, dar diluția contrabalansează această diferență. Cînd gradientul de viteză limită este așa de mare încît unda de combustie se îndepărtează de această poziție, viteza gazului depășește viteza de ardere în oricare din poziții, atunci flacăra se stinge. Condițiile de stingere pot fi ilustrate prin reprezentarea vitezei de ardere, w_f, și viteza amestecului combustibil, w_g, față de distanța de la marginea arzătorului (fig. 1.27). Pe măsura creșterii vitezei amestecului combustibil curba vitezei de ardere se mută progresiv spre margine, pînă cînd se atinge viteza critică a gazului din poziția *4*, care reprezintă limita de stingere. Depășirea ei, de exemplu, în poziția *5* înseamnă depășirea vitezei de ardere în oricare punct și deci stingerea flăcării. Gradientul limită al vitezei, g_a, este dat de panta dreptei *4*, din figură.

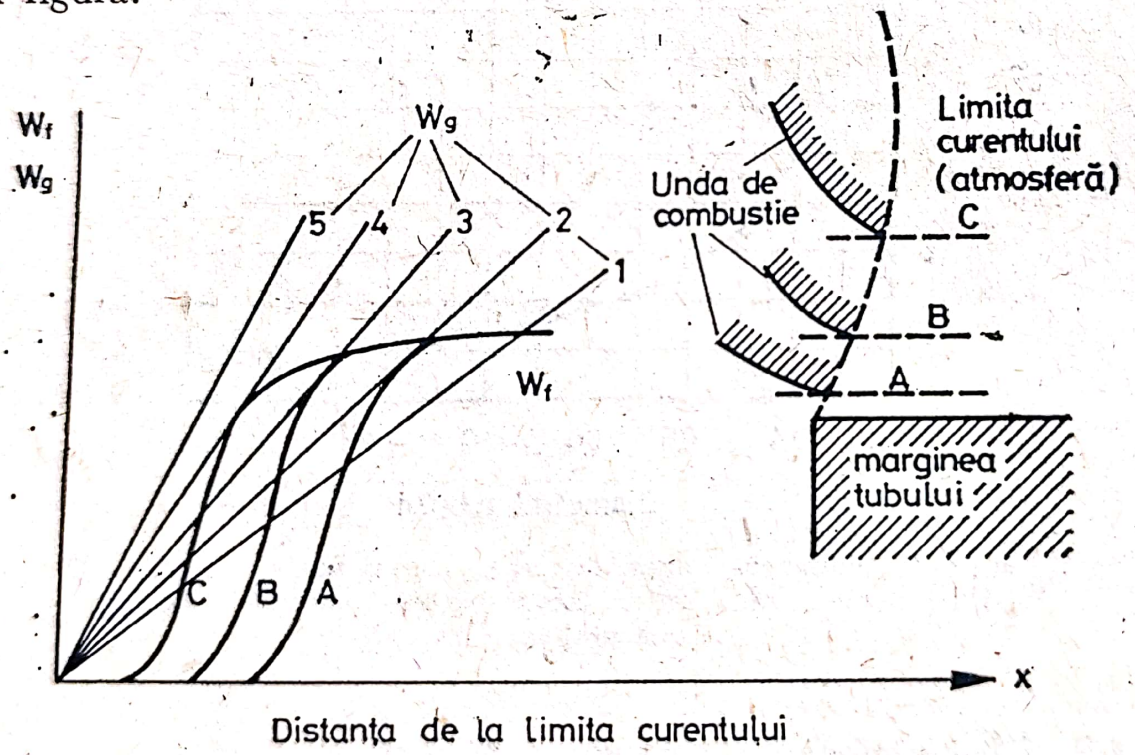


Fig. 1.27. Viteza de ardere și viteza amestecului combustibil deasupra marginii tubului arzătorului:

1, 2, 3 — viteze de curgere ale amestecului combustibil la care flacăra este stabilă; *4* — limita de viteză pentru stingere; *5* — stingerea flăcării [1].

În fig. 1.28 este dată diagrama curgerii critice a gazului pentru stingere. O serie de date sînt în domeniul curgerii turbulente (Re > 2300), mediul înconjurător al flăcării fiind aerul, cu excepția tubului cu diametrul de 0,577 cm care este dat și pentru oxigen.

Scanned with OKEN Scanner

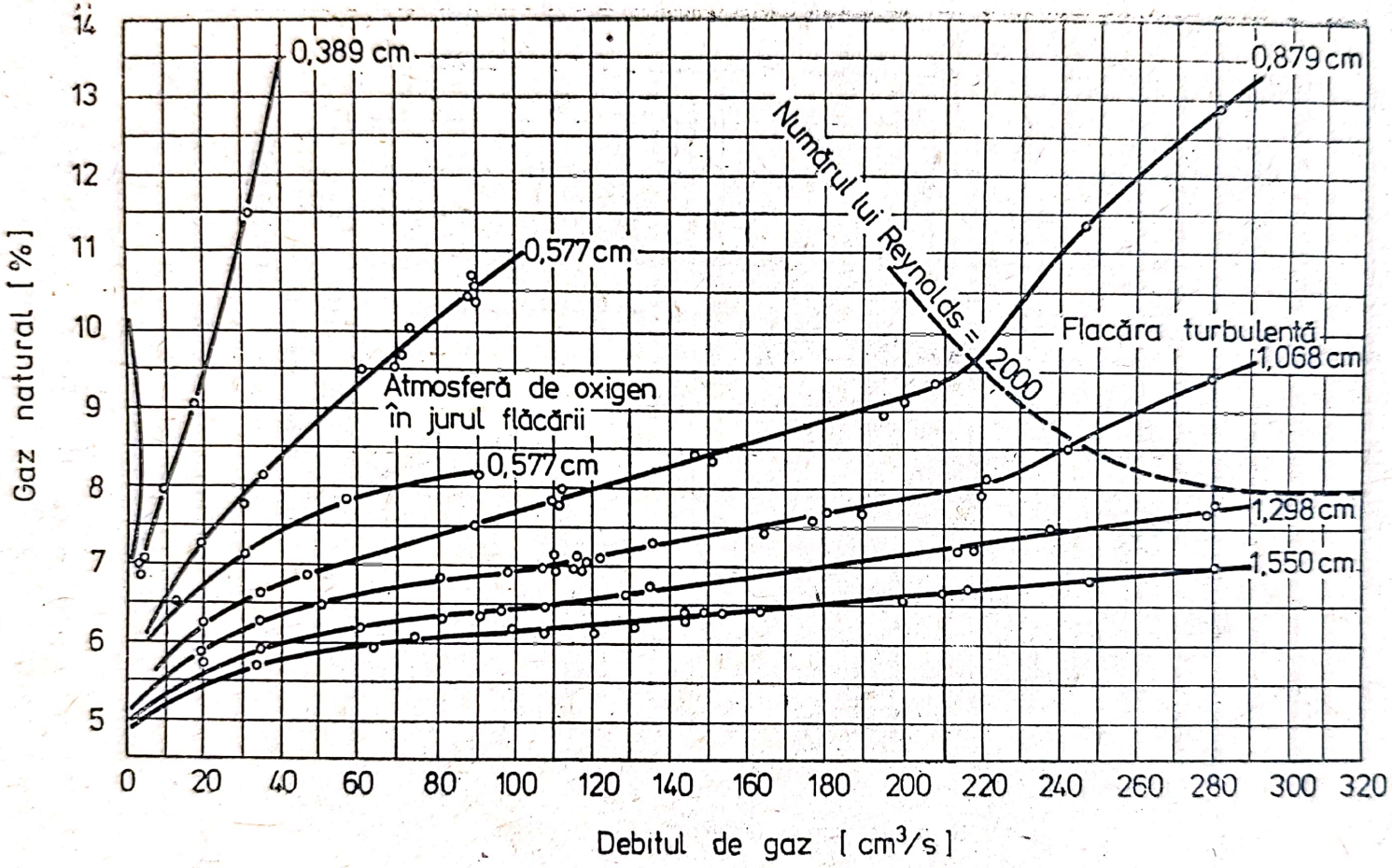


Fig. 1.28. Debitul critic (viteza) de stingere al flăcărilor de metan-aer, în tuburi de diverse diametre, la temperatura ambiantă. Flăcările în atmosferă de aer sau de oxigen, conform indicațiilor din figură.

Scanned with OKEN Scanner

Valorile gradientului de viteză, g_d, pentru stingere în tuburi cilindrice de diferite diametre, pentru amestecurile de metan — oxigen — azot, la diverse concentrații, sînt date în diagrama din fig. 1.29. Asemenea diagrame se găsesc și pentru amestecuri de aer sau oxigen cu

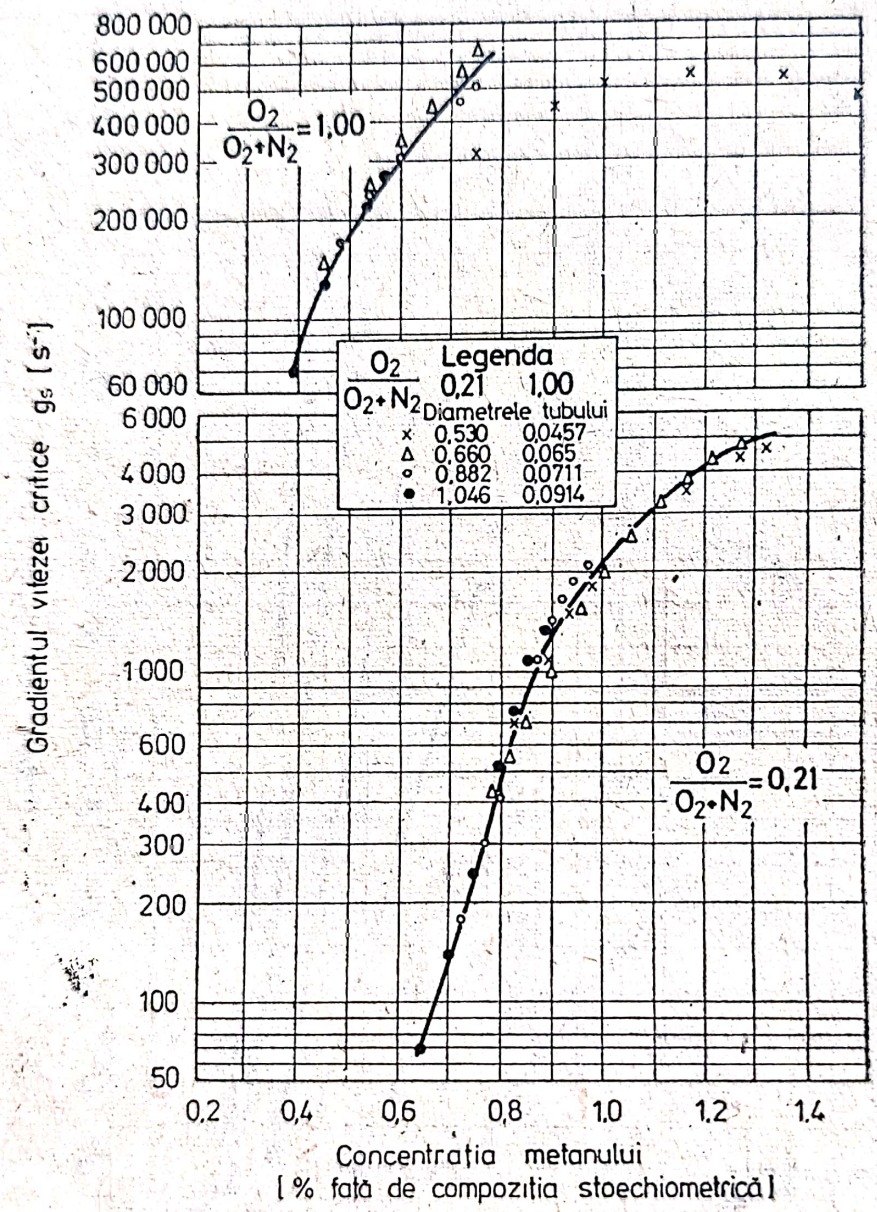


Fig. 1.29. Gradientul vitezei critice limită, g_s, la stingere, în tuburi de diverse diametre și amestecuri de $CH_4-O_2-N_2$ de diverse concentrații.

diverși combustibili atît pentru g_d cît și pentru g_i [1, 4]. Utilitatea acestor diagrame este deosebită pentru dimensionarea arzătoarelor industriale, pentru arzătoarele pilot, pentru calculul opritorilor de flăcări etc.

Orientativ, se dau unele diagrame (fig. 1.30) pentru viteza de stingere a unor amestecuri combustibile de metan, etan, etilenă, acetilenă,

Scanned with OKEN Scanner

funcție de diametrul arzătorului [5] sau diverse relații, funcție de procentul în greutate al combustibilului în amestec, ca de exemplu:

$$w_f/w_s = k \cdot g \cdot c/100 \qquad (1.52)$$

în care: g_c este % în greutate al combustibilului față de aer;
w_f și w_s — vitezele de ardere, respectiv de stingere;
k — coeficient determinat experimental pentru diverși combustibili.

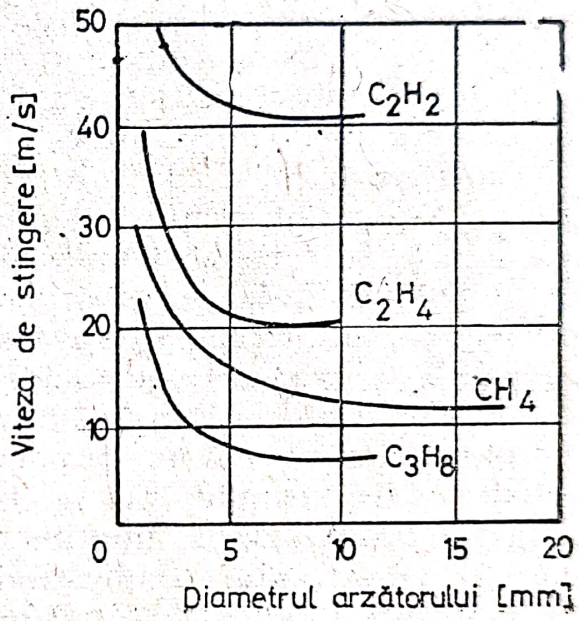


Fig. 1.30. Viteza de stingere funcție de diametrul arzătorului.

În tabelul 1.8 este dată valoarea coeficientului k din ecuația 1.52.

Tabelul 1.8

Valoarea coeficientului k din ecuația 1.52

Mărimea	Combustibilul		
	CH_2	C_2H_4	C_3H_8
Viteza de stingere, m/s	10,0	20,0	8,0
Viteza maximă de ardere, w_{max}, m/s	0,38	0,7	0,4
Proporția de gaz în aer la viteza maximă de ardere, % vol.	9,4	6,5	4,0
Proporția de gaz în aer, la viteza maximă de ardere, g_c, % gr.	5,3	6,3	6,2
Valoarea coeficientului, k	1,4	1,94	1,26

Scanned with OKEN Scanner

1.6.4. Stabilizarea flăcărilor

În procesele normale de ardere a amestecurilor combustibile, în curgere laminară sau turbulentă, viteza de înaintare a undei de combustie, w_f, este de ordinul a cîtorva zeci de cm/s pînă la circa 500 cm/s. Viteza de curgere a amestecului combustibil prin arzător este la arzătoarele comune, de același ordin de mărime iar la arzătoarele cu viteză de curgere înaltă (turbine cu gaz, reactoare cu flacără etc.) cu cel puțin un ordin de mărime superioară vitezei flăcărilor turbulente. La toate aceste arzătoare, există pericolul întoarcerii flăcării, dar mai ales pericolul stingerii, care pot avea urmări grave asupra instalației.

Pe de altă parte, din motive tehnice și economice, apare necesitatea arderii amestecurilor, cu viteză ridicată, dar cu flăcări stabile, și cu siguranță deplină. Vitezele de ardere ale combustibililor nu pot fi influențate și mărite decît în anumite limite, foarte restrînse (v. subcap. 1.3.5 și 1.3.6). Pentru stabilizarea flăcărilor, la depășirea unor viteze limită, se folosesc tehnici și dispozitive care urmăresc creșterea suprafețelor de ardere, a creării unor straturi de amestec combustibil, suficient de subțiri, dar mai groase decît distanța de quench. În aceste moduri, fie se creează numeroase fronturi de flacără, care pot asigura arderea unui debit mărit de amestec, (prin introducerea în arzător sau în frontul flăcării a unor corpuri neaerodinamice) fie se folosesc alte metode, ca de exemplu, recircularea unei părți din gazele arse, reaprinderea cu flăcări piloți, imprimarea unei anumite mișcări de rotație (vortex) amestecului combustibil etc. [10].

Pentru a stabiliza flacăra împotriva întoarcerii, se folosesc tehnici care să aducă straturile sau fluxurile de amestecuri explozive sau detonante la grosimi inferioare distanței de quench, de preluare rapidă a căldurii de reacție pentru stingerea flăcării ș.a.

Stabilizarea flăcărilor cu ajutorul flăcărilor pilot. Flăcările pilot sau auxiliare se instalează în centrul sau la marginea arzătoarelor principale și funcționează cu:

— preamestec de gaze ca și în arzătorul principal;

— un gaz din cele ale arzătorului principal, care creează zone bogate în combustibil sau în oxidant, după caz, amestecuri care au viteză de ardere mare și creează flăcări stabile;

— un preamestec combustibil, diferit de cel al arzătorului principal [24].

Aceste flăcări pilot nu se folosesc numai la aprinderea arzătorului principal, ci ele funcționează permanent, avînd rolul de stabilizare și reaprindere continuă, pentru realizarea siguranței în exploatare. Ele consumă o cantitate relativ mică din debitul total de gaz, de obicei sub 1—2%.

Scanned with OKEN Scanner

Flăcările pilot stabilizează de obicei două tipuri de arzătoare: cele care ard un combustibil la limita de aprindere, ca de exemplu reactoarele pentru oxidarea parțială a gazului metan și arzătoarele cu viteze de curgere a amestecului combustibil la viteze ridicate, de exemplu la 1,5 Mach.

Arderea la viteze supersonice, în aer liber cu atmosferă înconjurătoare, pentru un amestec combustibil hidrogen-aer, cu o flacără pilot centrală, cu amestec oxiacetilenic, fig. 1.31, are ca procedeu de bază conducerea procesului după principiul detonației sau al arderii prin difuziune [24, 5, 10].

Curgerea curentului principal de gaze combustibile la viteze supersonice se face sub forma unei împletituri, din cauza diferenței de presiune în duze și în spațiul următor de ardere. Curgerea la ieșirea din duză are o formă expandată, care apoi se strînge la mijloc sub forma unui corp central dînd impresia unei curgeri pulsatorii cu maxime care au un unghi ascuțit (așa cum se poate observa din fotografiile Schlieren). Fără îndoială, că această curgere supersonică (care în fotografiile Schlieren are forma unor romburi) favorizează propagarea flăcării cu viteze mari, ca la detonații, orice perturbare fiind stabilizată prin reaprindere de către flacăra pilot.

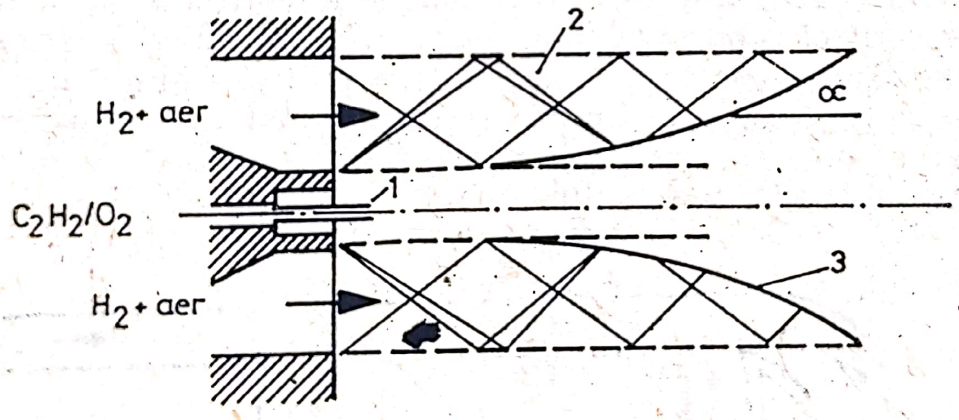


Fig. 1.31. Reprezentarea schematică a formării frontului flăcării la aprinderea și arderea unui amestec de H_2/aer, în curgere în aer liber cu viteză supersonică (1,5 Mach):

1 — flacără pilot; oxiacetilenică; *2* — jet supersonic; *3* — frontul flăcării [8].

La curgerea turbulentă, modelul de amestecare al unui jet într-un flux de gaze depinde numai de raportul vitezelor și este independent de mărimea lor [10]. Se consideră condițiile în care, flacăra se propagă de la jeturi de diverse mărimi, dar cu același raport de viteze. Cantitatea de amestec combustibil, care arde în unitatea de timp, este pro-

Scanned with OKEN Scanner

porțională cu volumul modelului de amestecare și cu factorii care includ viteza de reacție, însă independenți de viteză:

$$r_c \sim d^3 z \cdot p^{\omega} \tag{1.53}$$

în care: r_c este viteza de reacție a combustibilului; d — diametrul jetului; z — constantă dependentă de natura inițială a amestecului, incluzînd viteza de coliziune, factorul sferic și temperatura gazului nears; p — presiunea amestecului și ω — ordinul de reacție.

Debitul de combustibil care curge prin jet în unitatea de timp este proporțional cu pătratul diametrului jetului, cu viteza și cu densitatea fluxului. La stingere, această cantitate începe să depășească cantitatea care poate reacționa, astfel încît se poate obține din ele, criteriul de propagare al flăcării:

$$d^2 w_g p \leqslant \text{const.}\ d^3 z \cdot p^{\omega} \tag{1.54}$$

respectiv:

$$w_g / z \cdot d \cdot p^{(\omega-1)} \leqslant \text{const.} \tag{1.55}$$

în care: w_g este viteza jetului de amestec combustibil.

Deoarece z nu poate fi măsurat direct, el se poate scoate și înlocui în viteza de desprindere astfel [10]:

$$w_d \sim d \cdot p \cdot w_f^2 \tag{1.56}$$

Această ecuație arată că nu trebuie schimbate condițiile de amestecare, respectiv că raportul între viteza gazului flăcării pilot și a curentului principal rămîne constantă. Dacă acest raport se schimbă de exemplu, astfel încît să se apropie de unitate, se poate aștepta ca valoarea critică, $w_g / d \cdot p \cdot w_f^2$ să crească, pentru o viteză relativă redusă, rezultată din descreșterea vitezei amestecului.

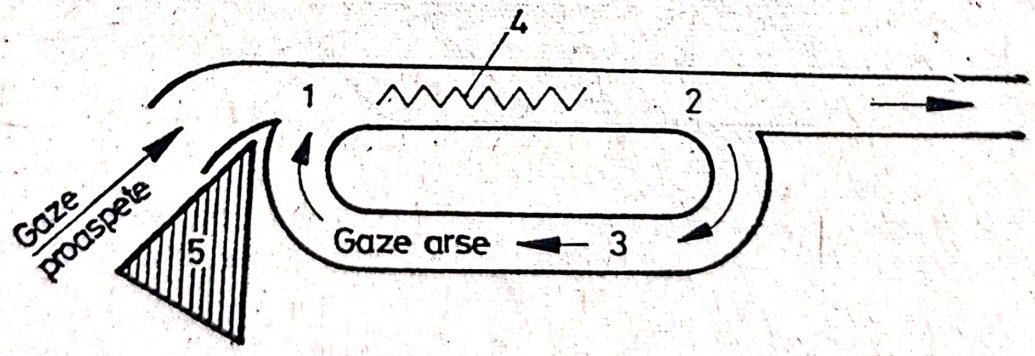


Fig. 1.32. Stabilizarea flăcării prin recirculație

Stabilizarea flăcărilor prin recirculație. Stabilizarea flăcărilor prin recirculație de gaze calde se poate face după schema simplificată din fig. 1.32. În punctul *1*, gazele recirculate, cu temperatura ridicată, întîlnesc gazele nearse, care ocolesc marginea șicanei, și care pînă în punc-

tul *2* se amestecă, pentru a reacționa în zona *3*, după care se reîntîlnesc în gazele proaspete în punctul *1*. Proporția dintre gazele proaspete și cele recirculate se reglează cu ajutorul șicanei *5*, iar în zona *4* se amestecă.

Dacă temperatura gazelor arse înainte de punctul *1*, de amestec, este T_1 și a amestecului de gaze proaspete cu cele arse este T_2 ($T_2 < T_1$), se poate cu ajutorul celor două temperaturi, stabili proporția dintre componenții amestecului. Reprezentînd grafic, în coordonate T_1 și T_2 se poate trasa linia de amestec a celor două fluxuri, ca în fig. 1.33.

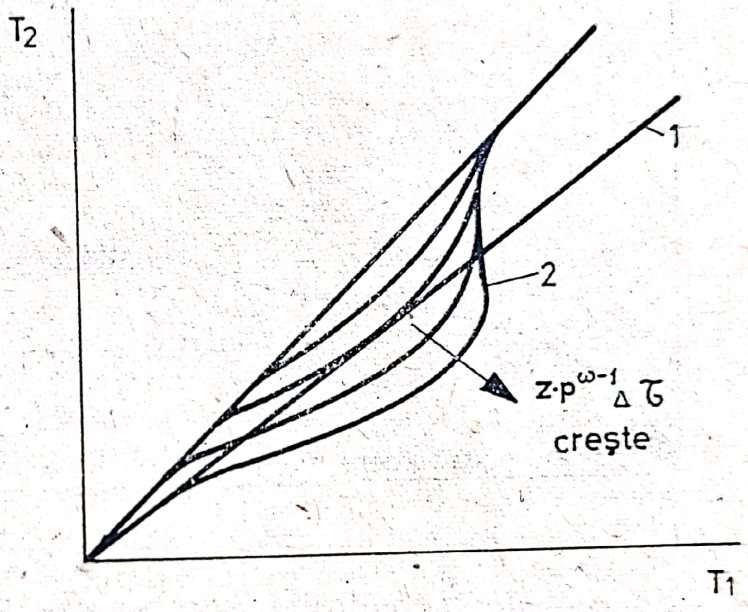


Fig. 1.33. Relațiile de amestecare și de reacție dintre T_1 și T_2; *1* — linia de amestec; *2* — curbele de reacție.

Amestecarea perfectă a celor două gaze presupune o turbulență ridicată. O altă relație leagă însă temperaturile T_1 și T_2, și anume timpul de recirculare, în acest timp de recirculare se produce reacția chimică, care, pentru diverse temperaturi inițiale, neglijînd pierderile în mediul ambiant se desfășoară după relația:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{f(T)} = z \cdot p^{(\omega-1)} \Delta\tau \qquad (1.57)$$

în care $\Delta\tau$ este timpul de recirculare. Curbele din fig. 1.33 reprezintă relațiile dintre T_1 și T_2 pentru diverse valori ale expresiei $z \cdot p^{(\omega-1)}$.

Apare evident că, dacă viteza de recirculare este foarte mare și deci timpul de reacție foarte scurt, $T_1 \sim T_2$. Dacă din contră, viteza de reacție este suficient de mare și timpul de recirculare τ suficient de lung, $T_1 \to T_2$.

Condiția de stabilitate a flăcării este ca linia de amestecare din fig. 1.33 să intersecteze curba de reacție. În general, intersecția celor

Scanned with OKEN Scanner

două curbe are loc în 3 puncte, ca în fig. 1.34. Intersecția de la temperatură joasă corespunde lipsei flăcării și este condiția de echilibru stabil, cea de la temperatură ridicată corespunde arderii stabile iar cea intermediară corespunde unui echilibru instabil, cu tendința de a se deplasa spre unul din cele două puncte.

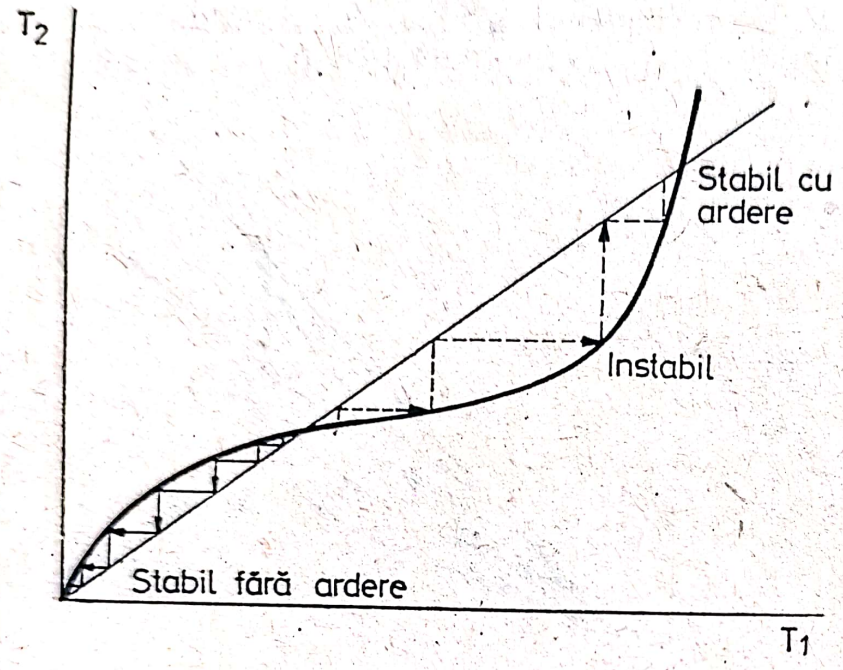


Fig. 1.34. Cele trei condiții de echilibru.

Se consideră condițiile care conduc la stingerea flăcării stabile. Dacă timpul de recirculare, presiunea sau constanta de reactivitatea se reduc (termenul din dreapta al ecuației 1.57) curba de reacție se închide în sus spre linia $T_2 = T_1$. Intersecția cu condiția de ardere stabilă se mișcă în josul liniei de amestec. Există și o valoare particulară a expresiei $z \cdot p^{(\omega-1)}\Delta\tau$, în care curba de reacție este tangentă la dreapta de amestec. La valori mai mici decît acest caz particular, nu mai există echilibru de temperatură ridicată și flacăra se stinge.

$\Delta\tau$ este proporțional cu dimensiunile stabilizatorului și invers proporțional cu viteza, pe cînd z este proporțional cu pătratul vitezei de ardere laminară; criteriul de stingere devine ca și la flacăra pilot de stabilizare:

$$w_a/d \cdot p \cdot w_f^2 = \text{const.} \qquad (1.58)$$

Dacă se crește turbulența amestecului, prin creșterea proporției gazului proaspăt în punctul *1* din fig. 1.32, linia de amestec se deplasează spre dreapta (fig. 1.33). Aceasta aduce raportul $w_g/d \cdot p \cdot w_f^2$ la valori mici, deci spre stingere, lucru care concordă bine cu datele experimentale. De asemenea, pierderile de căldură din sistem în mediul ambiant conduc la micșorarea stabilității flăcării.

Scanned with OKEN Scanner

Stabilizarea flăcărilor cu obiecte solide în curentul de gaz combustibil. Prin inserarea unor obiecte neaerodinamice în curentul de gaz combustibil (sîrmă în lungul tubului de ardere, inel de sîrmă deasupra tubului arzător, plase de sîrmă, șicane care dau o răsucire în vîrtej curentului etc.) viteza amestecului scade, la contactul dintre obiect și gaz, pînă aproape de zero, prinzîndu-se o flacără stabilă, cu toate că viteza globală a curentului este superioară vitezei de stingere ($w_g > w_d$).

În procesele cu flacără și curgere, efectele aerodinamice devin importante. Aceasta deoarece cele mai deosebite elemente ale procesului, ca aprinderea, propagarea și stabilizarea flăcărilor depind în special de transferul de căldură, de masă și de moment ale fluidului și curgere. Descoperirile mai recente cu ajutorul calculatoarelor electronice pentru determinarea vitezelor și a cîmpurilor de concentrație din curgerile tip straturi limită și îmbunătățirile metodelor de măsurare ale caracteristicilor turbulenței au dat noi direcții pentru cercetarea în aerodinamica arderii [25].

Dacă în fig. 1.35 se descompune viteza curentului de gaz care iese din tubul arzătorului, w_g, în două componente, v_1 și v_2 în care v_1 este egală și de sens contrar cu viteza normală de propagare a flăcării, $w_f = v_1$ (deci perpendiculară pe frontul flăcării), iar v_2 orientată de-a lungul frontului flăcării, un echilibru direct și complet apare numai între una din componentele vitezei w_g și anume între v_1 și w_f. Componenta v_2 a vitezei curentului rămîne neechilibrată și va deplasa frecvent frontul flăcării de-a lungul suprafeței conului, în sus (spre vîrful lui) așa cum se arată în figură. Propagarea flăcării înapoi spre porțiunile următoare de amestec combustibil alimentat din tub, este bineînțeles imposibilă, deoarece viteza de propagare a flăcării în acest sens este mai mică în

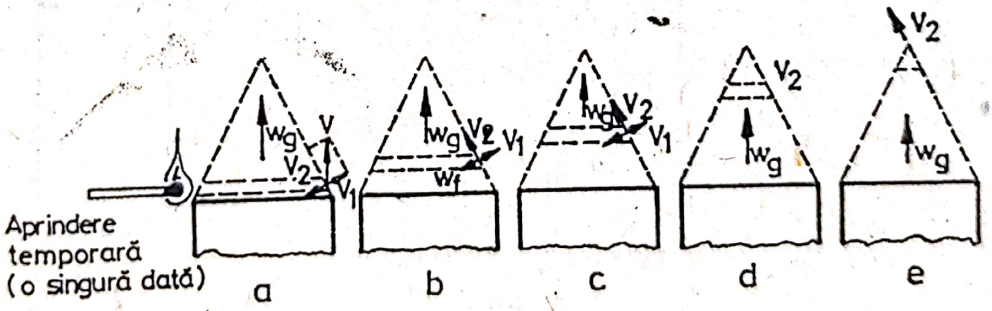


Fig. 1.35. Formarea frontului oblic (conic) al flăcării.

toate punctele, decît viteza de înaintare a curentului, care antrenează înainte porțiunea de amestec aprinsă. Așadar, la un front oblic al flăcării, realizarea unei poziții stabile imobile a acestuia, deasupra gurii tubului este posibilă cu anumite măsuri (în afara flăcărilor pilot de care s-a discutat) așa cum se vede din fig. 1.36.

Prin așezarea unui corp neaerodinamic în curentul de gaz, se creează o puternică frînare locală a curgerii, și apare o zonă calmă la aprinderea amestecului, flacăra așezîndu-se pe marginile lui, deoarece s-a format o nouă zonă de echilibrare [7].

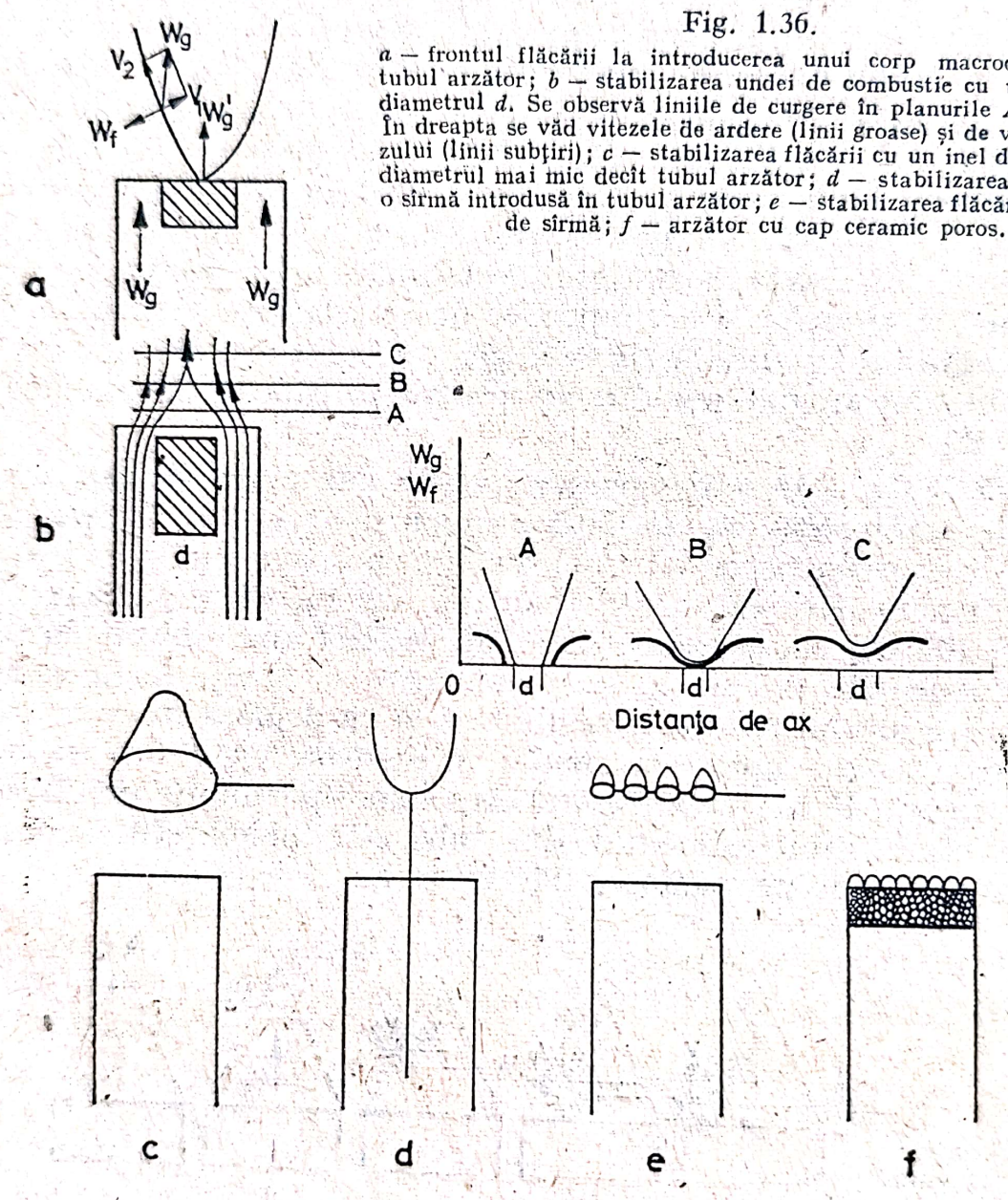


Fig. 1.36.

a — frontul flăcării la introducerea unui corp macrodinamic în tubul arzător; *b* — stabilizarea undei de combustie cu un corp cu diametrul *d*. Se observă liniile de curgere în planurile *A*, *B*, și *C*. În dreapta se văd vitezele de ardere (linii groase) și de viteză a gazului (linii subțiri); *c* — stabilizarea flăcării cu un inel de sîrmă, cu diametrul mai mic decît tubul arzător; *d* — stabilizarea flăcării cu o sîrmă introdusă în tubul arzător; *e* — stabilizarea flăcării cu o sită de sîrmă; *f* — arzător cu cap ceramic poros.

În fig. 1.36 *a*, este reprezentat modul în care conul flăcării se inversează la așezarea unui obiect neaerodinamic în fluxul de gaz din tubul arzătorului. În fig. 1.36 *b*, sînt date liniile de curgere, și modul în care ele se reunesc după depășirea corpului neaerodinamic, în planurile *A*, *B* și *C*. În dreapta se vede că în planul *A*, viteza de ardere lîngă corpul neaerodinamic este zero, din cauza distanței de quench. De asemenea, și viteza gazului este zero la suprafața corpului, după care crește, rămînînd superioară vitezei de ardere. Deasupra planului *A*, viteza de

Scanned with OKEN Scanner

ardere crește mai repede decît cea de curgere, în zona de turbulență maximă, astfel ca în planul B, cele două profile sînt tangențiale și unda de combustie este stabilizată.

Dacă viteza de curgere depășește pe cea de stingere, ca în planul C, atunci unda de combustie nu se mai poate întoarce în planul B și flacăra se stinge.

Deoarece corpul neaerodinamic (de exemplu o sîrmă) preia căldura și o transferă, regiunea cu viteză de ardere zero este constantă și egală cu distanța de quench și independentă de diametrul sîrmei.

Aceasta înseamnă că gradientul vitezei limită este independent de diametrul sîrmei. Oricum, pentru diametre ale sîrmei comparabile sau mai mari decît dublul diametrului minim de propagare, profilele de viteză la stingere se schimbă, în sensul că g, gradientul vitezei limită crește cu diametrul sîrmei stabilizatoare, și cele două viteze, de ardere și de curgere se pot intersecta [1]. O aplicație interesantă a acestui sistem de stabilizare este locul Méker (fig. 1.36) care arde cu amestecuri sărace de combustibil, la viteze care depășesc viteza de stingere.

O altă metodă de stabilizare, (fig. 1.36, c), constă în așezarea unui inel de sîrmă, cu diametrul mai mic decît al tubului arzătorului la o anumită distanță — dependentă și de w_g — formîndu-se un con de flacără pe inel. Similar, dacă se pune o sită cu ochiuri de o anumită mărime, de exemplu peste 1—2 mm, deasupra arzătorului, se formează o flacără stabilă, care are tot atîtea conuri cîte ochiuri are sita, de diametru egal sau mai mic decît tubul arzător (fig. 1.36, f).

Dacă în fluxul de gaz, se introduce o sîrmă, în centrul tubului, care să depășească însă suprafața arzătorului, ca în fig. 1.36, d, se formează de asemenea o flacără cu con invers. Aici, unda de combustie găsește o poziție de echilibru la oarecare distanță deasupra sîrmei, unde viteza gazului este micșorată de frecare și viteza de ardere nu este redusă la zero prin efectul de quench al sîrmei.

Frecarea reduce viteza de curgere la zero, lîngă sîrmă, pe toată lungimea ei, dar flacăra nu se poate întoarce din cauza efectului de quench al sîrmei. Dacă sîrma ar fi caldă, s-ar produce o coborîre a flăcării, din cauza micșorării efectului de quench, pe cînd în cazul c, al inelului, chiar dacă acesta ar fi incandescent, nu se poate produce coborîrea conului [1, 7].

Scanned with OKEN Scanner

În sfîrșit, stabilizarea prin crearea de curenți spirali de către șicane, ca în fig. 1.37, în care are loc o amestecare în unghiuri drepte pe direcția de curgere, asigură o bună stabilizare a flăcării. Alteori se formează după șicană o regiune de curgere spirală care micșorează numai local

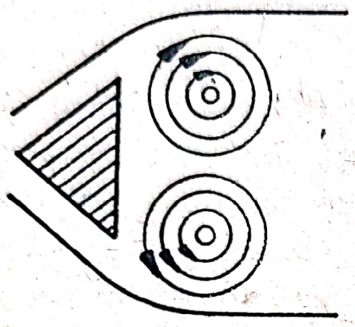


Fig. 1.37. Flăcări vîrtej create după șicană.

viteza, ca la o amestecare inversă, în compensație restul curentului mărindu-și corespunzător viteza. După șicană se formează curenți, în dreapta, în sens invers al mișcării acelor ceasului și în stînga în sensul mișcării acelor de ceas. Zonele cu viteze mici ale gazelor combustibile stabilizează și întreține flacăra și în zonele cu viteza mare.

BIBLIOGRAFIE

1. **Lewis, B., von Elbe, G. Combustion,** *Flames and Explosions of Gases,* Academic Press, Inc., Publ. New-York, 1951.
2. **Palmer, N. K.** *Dust explosions and Fires,* 1973, Chapman and Hall-London, 1973.
3. **Freitag, H. H.** *Handbuch der Raum-explosionen,* Verlag Chemie, GMBH, Weinheim/ Bergstr 1965.
4. **Glassman, I.** *Combustion,* Academic Press, New York, San Francisco, London, 1977.
5. **Cârloganu, C.** *Introducere în ingineria reactoarelor chimice,* București, Editura tehnică, 1980.
6. **Günther, R., Janisch, G.** Chemie Ing. Techn. 43 Jahrg 1971/Nr. 17, p. 975.
7. **Mihail, E., Cârloganu, C.** *Reactoare în industria chimică,* București, Editura tehnică, 1963.
8. **Landt, U. Chemie** Ing. Techn. 42 Jahrg. 1972, Nr. 1+2, p. 27.
9. **Zabetakis, K. S.** U.S. Bur. of Mines Bull. Nr. 627, 1965.
10. **Spalding, D. B.** *Some fundamentals of Combustion,* Butterworths, London, 1955.
11. **Spalding, D. B.** Proc. Roy. Soc. London, 1957 (A240)83.
12. **Semenov, N. N.** *Some problems of chemical kinetics and reactivity,* vol. 2. Pergamon Press, London, Paris, Los Angeles, 1959.
13. **Carven, A. D., Foster, M. G.** Combustion and Flame, 11, 408—11 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

14. **Gaydon, G. A., Wolfhard, G. H.** *Flames, Their structure, radiation and temperature,* Chapman & Hall Ltd, London, 1953.
15. **Frank-Kamenetskii, D. A.** *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics,* Princeton Univ. Press. Princeton, New Jersey, 1955.
16. **Heerden, Van, C.** Chem. Eng. Science, 8, 133, 1958.
17. **Rihani, N. D.,** Narayanan, K. T.I. & E.C., Process design and develop. Nr. 4, oct. 1965, p. 403—410.
18. **Oehley, E.** Chemie Ing. Technik 26, (97) 1957.
19. **Martinenco, A., Wagner, Gg. H.** Arbeitschutz 7, 145 (1959).
20. **Blanc, V. M., Guest, P. G., von Elbe, G., Lewis, B.** Journal Chem. Physics, 15, 798 (1977).
21. **Calcote, H. F.** ș.a. Ind. Eng. Chem, 44, 2656 (1952).
22. **Bartknecht, W.** *Explosionen, Ablauf and Schutzmassnahmen,* Spring Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
23. Ullmanns Encyclopädie. Vol. II și III Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1973.
24. **Plassmann, E.** Chem. Ing. Techn. 44, Jahrg. 1972/Nr. 1+2, p. 2.
25. **Palmer, B. H. Beer, M. J.** *Combustion Technology: Some Modern Developments,* Academic Press, New York, San Francisco, London, 1974.

Scanned with OKEN Scanner

2.

Explozii în gaze și în pulberi

Explozia este un proces căruia îi corespunde o degajare rapidă de căldură sau o creștere bruscă a presiunii, din cauza vitezei mari cu care se produce reacția exotermă care o generează. Un amestec de gaz combustibil sau de pulbere cu un oxidant (aer, oxigen, halogeni etc.) care poate permite o degajare mare de căldură, din cauza vitezei ridicate a reacției exoterme, poate deveni în anumite condiții (compoziție, volum, aprindere, presiune, temperatură) un amestec exploziv.

În funcție de condițiile de reacție, unda de combustie poate fi de tipul deflagrației, care generează explozii, sau de detonație. Deflagrația este o undă subsonică, susținută de reacția chimică, care se propagă cu viteze de pînă la 100 m/s, pe cînd unda de detonație este o undă de șoc susținută de energia reacției chimice într-un mediu exploziv, puternic comprimat în undă, care se propagă cu viteze de ordinul kilometrilor pe secundă.

Se face uneori confuzia dintre o explozie pură și detonație. Nu orice explozie necesită neapărat trecerea unei unde de combustie printr-un mediu exploziv. De exemplu spargerea unui rezervor de aer comprimat prin cedarea unei suduri sau ruperea materialului, produce o explozie (o expandare a aerului comprimat). În același mod, la vasele sub vacuum se pot produce implozii, prin ruperea pereților. Pentru a avea o *deflagrație* sau o detonație, trebuie să existe un amestec de gaz sau de pulbere, explozive, deoarece ambele presupun o degajare rapidă de energie, ca urmare a reacției chimice pe cînd explozia nu presupune existența unei forme de undă.

Gazele sau pulberile explozive sînt amestecuri de reactanți, ca de exemplu hidrocarburi, pulberi organice (făină, amidon, polimeri) sau de cărbune cu aerul sau oxigenul, în interiorul limitelor de ardere. Unii compuși chimici, ca ozonul, acetilena, hidrazina, azometanul,

Scanned with OKEN Scanner

oxidul de etilenă, fulminatul de mercur, nitroderivații aromatici, azotatul de amoniu ș.a. pot exploda și fără oxidanți, în anumite condiții de presiune, temperatură, șoc etc. Cea mai mare parte a lor au o căldură de formare negativă, foarte importantă, descompunerea lor producîndu-se cu mare degajare de căldură. Între exploziile amestecurilor de gaze sau pulberi cu oxidanții, din prima categorie și descompunerea explozivă a celor din a doua categorie, în absența oxidanților, nu există diferențe fundamentale.

Un amestec exploziv, poate conduce, după condiții, ambele tipuri de unde; funcție de raportul dintre combustibil și oxidant, se cunosc limitele în care este posibilă propagarea undei de combustie (limitele de ardere, limitele de inflamabilitate) și în interiorul acestora, limitele de deflagrație și limitele de detonație, în care ambele tipuri de unde se pot propaga. Ilustrarea modului în care un amestec poate conduce ambele feluri de unde se poate face cu ajutorul becului de sudură oxiacetilenică. Un bec de sudură aprins, arde acetilenă cu oxigen, cu o flacără strălucitoare lungă de 10—20 mm. Arderea se face sub formă de undă de combustie în limite destul de largi, de oxigen și acetilenă. Dacă debitul celor două gaze se micșorează pînă la atingerea vitezei de întoarcere a flăcării în bec, unda de combustie se transformă în undă de detonație, pusă în evidență de zgomotul exploziv produs. Dacă amestecul este îmbogățit fie în oxigen, fie în acetilenă, prin schimbarea raportului debitelor, detonația nu se mai produce, el avînd o compoziție în afara limitelor (de detonație), cu toate că un asemenea amestec, dacă are o compoziție în interiorul limitelor de inflamabilitate, mai poate conduce o undă de combustie.

2.1. FLĂCĂRILE NESTAȚIONARE, EXPLOZIVE

În subcap. 1.3.1 s-a arătat că flăcările nestaționare se produc prin înaintarea frontului în masa de amestec combustibil fără ca gazul să curgă în sens opus ca la flăcările staționare. Propagarea flăcării se face la început cu viteză crescătoare, după care rămîne constantă.

Flăcările nestaționare, care au loc în spații largi sau într-un recipient plin cu amestec combustibil, se pot propaga cu viteze care depășesc de cîteva zeci de ori viteza normală a flăcărilor staționare, fenomenul fiind denumit convențional explozie. Dacă se aprinde cu o scînteie electrică amestecul combustibil din interiorul unei bule de săpun (sau dintr-o sferă metalică, un recipient cilindric, un vas ale cărui dimensiuni după cele trei axe de coordonate sînt de același ordin de mărime) și se măsoară viteza de deplasare a flăcării din centru spre exterior, w_e,

se găsește că ea este superioară vitezei de ardere, w_f, care se obține într-o flacără staționară, de exemplu a unui bec cu gaz (Teclu, Bunsen etc.) a aceluiași amestec.

Dacă gazul care intră în tubul becului Bunsen are densitatea ρ_1 și viteza w_f, iar gazele calde de ardere au densitatea ρ_2 și viteza w_2, atunci pe unitatea de suprafață și de timp este valabilă relația:

$$\rho_1 w_f = \rho_2 w_2 \tag{2.1}$$

În această ecuație, ρ_1 și w_f sînt cunoscute, iar ρ_2 se poate calcula, cunoscîndu-se temperatura și compoziția. Din acestea se poate calcula și w_2, adică viteza relativă cu care gazele se îndepărtează de frontul de flacără. În cazul presupus, gazele de ardere din bula de săpun nu pot curge și în consecință frontul de flacără se deplasează cu o viteză, $w_2 = w_e = \frac{\rho_1}{\rho_2} w_f$ spre exterior. w_e este mai mare decît w_f, cînd $\rho_1 > \rho_2$ [1].

Acest lucru este valabil și cînd flacăra este aprinsă la unul din capetele închise ale unui tub [5] și gazele arse nu pot părăsi locul arderii (comprimarea și răcirea fiind momentan neglijabilă) atunci flacăra se deplasează cu viteza w_e. Gazul proaspăt curge cu viteza w_f spre frontul flăcării, iar gazul nears este împins de gazele arse spre exterior, cu viteza:

$$w_g = w_e - w_f = w_f \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} - 1 \right). \tag{2.2}$$

Deoarece gazul în curgere turbulentă are o viteză mai mare în axul țevii decît la pereți, frontul flăcării se mărește și flacăra are nevoie de mai mult gaz proaspăt. Notînd cu s raportul dintre suprafața reală a frontului flăcării, S și secțiunea țevii, cu $S_0 \left(s = \frac{S}{S_0} \right)$, atunci mărirea vitezei flăcării în țeavă va fi:

$$w_e = w_f s \frac{\rho_1}{\rho_2} \tag{2.3}$$

iar viteza necesară a gazului proaspăt va fi:

$$w_g = w_f s \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} - 1 \right) \tag{2.4}$$

În exemplul următor se dau valorile aproximative ale fazei incipiente ale extinderii unei flăcări de hidrocarbură cu oxigen, într-o țeavă [1]:

$$w_f = 4{,}2 \text{ m/s}; \quad \frac{\rho_1}{\rho_2} \approx 11; \quad s = 2; \quad w_g = 84 \text{ m/s}; \quad w_e = 92 \text{ m/s}$$

Scanned with OKEN Scanner

iar pentru amestecul de hidrocarbură cu aer:

$$w_f = 0{,}5 \text{ m/s}; \quad \frac{\rho_1}{\rho_2} = 7; \quad s = 2; \quad w_g = 6 \text{ m/s} \quad \text{și} \quad w_c = 7 \text{ m/s}.$$

Aceste valori ale vitezei de curgere a gazului proaspăt și ale extinderii vitezei de ardere, respectiv ale vitezei de ardere la explozie, w_c, sînt de luat în considerare, deoarece prima depășește deja 1/4 din viteza sunetului.

În acest caz, exploziile care se produc în vase închise, umplute cu amestecuri explozibile, sînt însoțite de creșteri importante de presiune, care pot produce accidente cu atît mai grave cu cît punctul de inițiere este mai aproape de centrul vasului. Acest lucru se datorește măririi frontului flăcării din cauza ridicării temperaturii și a expansiunii gazelor arse, care împing spre exterior gazele nearse. Din cauză că frontul flăcării este perturbat, el nu mai rămîne plat ci crenelat neregulat, mărindu-se și crescînd viteza sa de expansiune.

Violența exploziei dintr-un rezervor, o țeavă sau un nor de gaze explozibile este dependentă în primul rînd de natura combustibilului, de viteza de ardere și de compoziția sa.

2.2. LEGEA CUBICĂ

Presiunea de explozie, P, reprezintă suprapresiunea față de cea inițială a amestecului explozibil. Creșterea în timp a presiunii, indică desfășurarea procesului de ardere. Dar creșterea în timp a presiunii, $dp/d\tau$, este și o măsură a vitezei de propagare a flăcării și totodată a violenței exploziei [6].

Dacă un amestec liniștit de combustibil/oxidant, cu compoziția în limitele de explozie, este aprins într-un singur punct, cu ajutorul unei surse, în centrul unui recipient sferic, atunci se poate arăta că:

$$p = K \frac{w_c^3 \tau^3 P}{V} \tag{2.5}$$

în care:

p este presiunea în oricare moment;
τ — timpul;
P — presiunea maximă atinsă la explozie;
V — volumul în care are loc explozia.

Scanned with OKEN Scanner

w_e, care reprezintă viteza radială de propagare a exploziei, și care, așa cum s-a arătat, din relația (2.3) de mai înainte, este superioară vitezei de ardere, w_f, se mai poate calcula și cu ajutorul ecuației:

$$w_e = w_f \frac{T_f}{T_0} \cdot m \tag{2.6}$$

în care T_f este temperatura flăcării, în K, T_0 este temperatura inițială a amestecului explozibil, în K, iar m este raportul volumelor molare înainte și după ardere.

Pentru hexan și cea mai mare parte a hidrocarburilor, care ard cu aer, m este aproximativ 1,04, $w_f = 0{,}381$ m/s, $T_f \sim 2\,300$ K, $T_0 \sim$ ~ 293 K, iar $w_e = 3{,}11$, rezultat din relația (2.6). În anumite condiții, valoarea lui w_e poate atinge chiar 4 m/s.

Legea cubică, exprimată prin ecuația (2.5) este valabilă și pentru presiuni inițiale mai mari de 1 bar abs. mergînd pînă la jumătate din presiunea maximă de explozie, P.

Pentru aparatele industriale, cu raportul L/D mare, legea cubică este aplicabilă numai la presiuni inițiale mici și pînă cînd frontul flăcării atinge peretele cel mai apropiat.

Este de asemenea de așteptat, ca creșterea presiunii cu timpul să urmeze legea cubică, cel puțin la începutul producerii fenomenului, dacă nu sînt perturbări exterioare. Din ecuția (2.5) rezultă că:

— într-un volum dat, $p = k \cdot \tau^3$; (2.7)

— deoarece presiunea maximă de explozie, P, este independentă de volum, timpul necesar pentru a atinge presiunea dată, este:

$$\tau = k \cdot V^{1/3} \tag{2.8}$$

— cunoscînd timpul τ necesar atingerii unei anumite presiuni, în volumul V, timpul τ_x necesar pentru a atinge aceeași presiune în volumul V_x este:

$$\tau_x = \frac{V_x^{1/3}}{V^{1/3}} \cdot \tau \tag{2.9}$$

— într-un volum dat, $p = k w_e^3$ (2.10)

În aceste expresii, (2.7—2.10) k include și alți termeni menținuți constanți, ca de exemplu w_f, și are în consecință valori diferite. Ultimele trei expresii sînt utile pentru estimarea comportării unor combustibili cu viteze de ardere deosebite, față de parametrii unui combustibil cunoscut.

Scanned with OKEN Scanner

2.3. DESFĂȘURAREA EXPLOZIEI ÎN VASE ÎNCHISE

În vase închise, propagarea undei de combustie este urmată de creșterea presiunii și a transferului de masă, care este direcționat mai întîi de la și apoi spre punctul de aprindere. Aceste efecte complică considerabil procesul de propagare al undei. *Fotografiile Schlieren* succesive ale evoluției undei de explozie dintr-un vas sferic care conține un amestec combustibil, a cărui aprindere se inițiază în centrul său, se prezintă sub forma unor cercuri concentrice luminoase și întunecoase, care ating marginea vasului aproape simultan. În realitate, acestea reprezintă niște învelișuri de formă sferică, cu grosimea $w_e\,\mathrm{d}\tau$. Volumul unei astfel de unde sferice, cu raza r_i și grosimea $\mathrm{d}r_i$ va fi:

$$V = 4\pi r_i^2\,\mathrm{d}r_i \tag{2.11}$$

Prin expansiune, raza undei crește de la r_i la r_f, atinge presiunea finală de explozie, P, și temperatura gazelor arse, T_g. Volumul corectat al undei va fi:

$$V = 4\pi r_i^2\,\mathrm{d}r(T_g P_i / T_i P) \tag{2.12}$$

Întrucît grosimea undei de combustie este $w_e\,\mathrm{d}\tau$, volumul său va fi de asemenea egal cu:

$$V = 4\pi r_f w_e\,\mathrm{d}\tau \tag{2.13}$$

Din aceste două expresii ale volumului undei de combustie se poate deduce viteza de explozie:

$$w_e = \frac{\mathrm{d}r_i}{\mathrm{d}\tau}\left(\frac{r_i}{r_f}\right)^2\left(\frac{P_i}{P}\right)^{1/\varkappa_g} \tag{2.14}$$

în care $\varkappa_g$ este raportul căldurilor specifice la presiune și volum constant al gazelor nearse [3]. Față de ecuația (2.3) care dă viteza de explozie funcție de viteza de ardere, ecuația (2.14) dă valoarea vitezei de explozie funcție de presiunea inițială și finală și timpul scurs pentru creștere razelor undelor de combustie.

Dacă într-un vas sferic cu volumul geometric, V, se înregistrează evoluția presiunii în timpul relativ scurt care se scurge de la amorsarea exploziei pînă la sfîrșitul fenomenului, se obține diagrama din fig. 2.1. Funcție de viteza de ardere și de compoziția amestecului, se obțin diverse curbe de variație a presiunii, în timpul exploziei, pentru același

Scanned with OKEN Scanner

volum, dar și diverse curbe, pentru același amestec, care explodează în recipienți de diverse mărimi, așa cum se vede în fig. 2.2.

Legea cubică se poate exprima și în alt mod [6] și anume, pentru un gaz combustibil și un recipient de formă similare, cu cel de referință

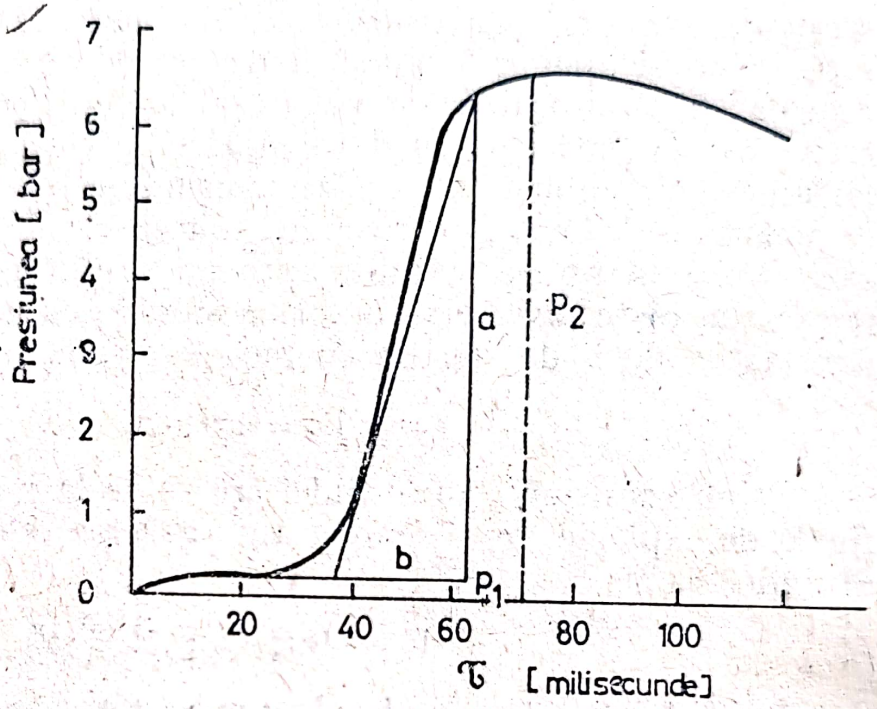


Fig. 2.1. Diagrama creșterii presiunii în funcție de durata exploziei. Raportul $\frac{a}{b} = \left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max}$ din ecuația (2.15).

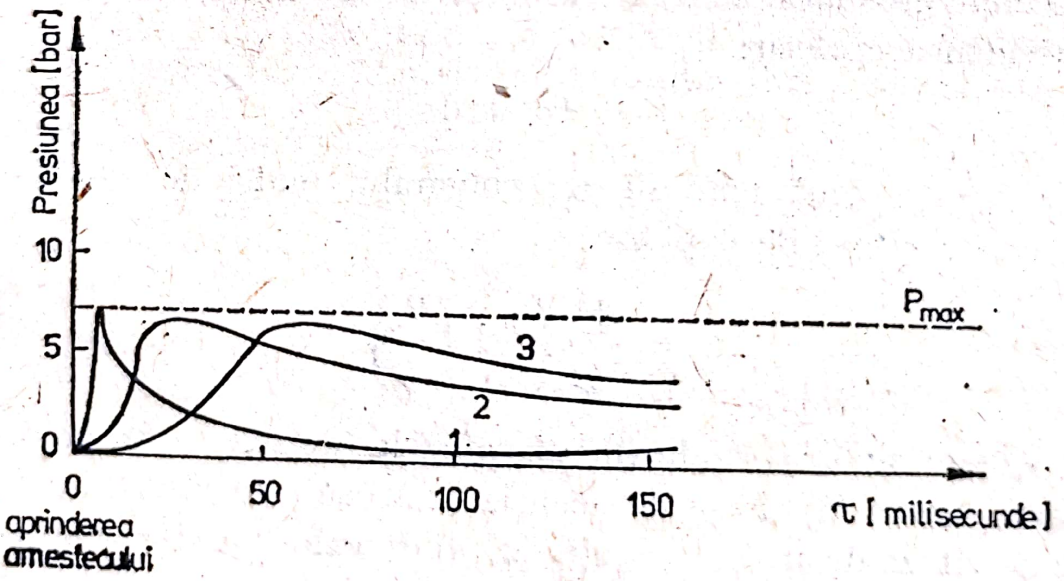


Fig. 2.2. Influența volumului recipientului asupra violenței exploziei amestecului de propan — aer [14]:

1 — $V = 1$ l; $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max} = 720$ bari/s;

2 — $V = 1\,000$ l; $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max} = 75$ bari/s

3 — $V = 20\,000$ l; $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max} = 27$ bari/s.

Scanned with OKEN Scanner

cu un grad de turbulență egal, și cu inițierea aprinderii în același loc și cu aceeași energie, produsul:

$$\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max} \cdot V^{1/3} = K_G \quad [\text{bar} \cdot \text{m/s}] \tag{2.15}$$

reprezintă o constantă a combustibilului.

În condițiile unei amestecări perfecte a combustibilului cu aerul, la concentrații stoechiometrice, aprinderea făcîndu-se în centrul recipientului, cu energia de aprindere, $h_c = 10$ J, presiunea maximă atinsă în timpul exploziei fiind de 7,4 bari, metanul are $K_G = 55$ (bar · m · s^{-1}) propanul are $K_G = 75$, iar hidrogenul, 550 [7].

Din fig. 2.2 se observă că și timpul necesar atingerii presiunii maxime este dependent de mărimea recipientului. Acest lucru este normal deoa-

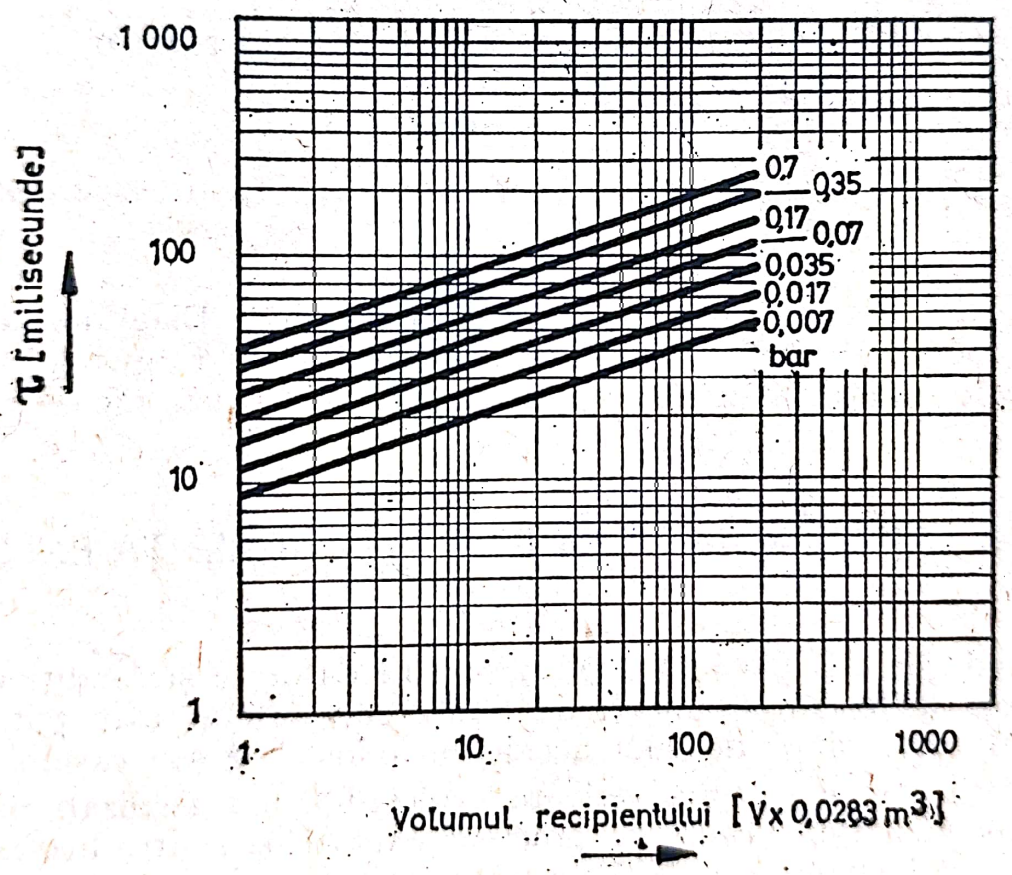


Fig. 2.3. Variația timpului necesar atingerii unei anumite presiuni, cu creșterea volumului recipientului în care are loc explozia [9].

rece viteza de ardere rămînînd relativ constantă în timpul producerii exploziei, timpul necesar arderii întregului volum de gaz, este dependent de raza recipientului (aprinderea se face în centrul recipientului).

În fig. 2.3 se dau dreptele care arată timpul necesar pentru atingerea unei anumite presiuni, în recipiente cu volume de pînă la 5 litri [9].

Scanned with OKEN Scanner

În fig. 2.4 este dată diagrama presiune-timp, obținută cu un amestec de 40,06% ozon în oxigen [3]. Explozia a avut loc într-un recipient sferic, din oțel, cu diametrul de 150 mm și care a avut montat în centrul său

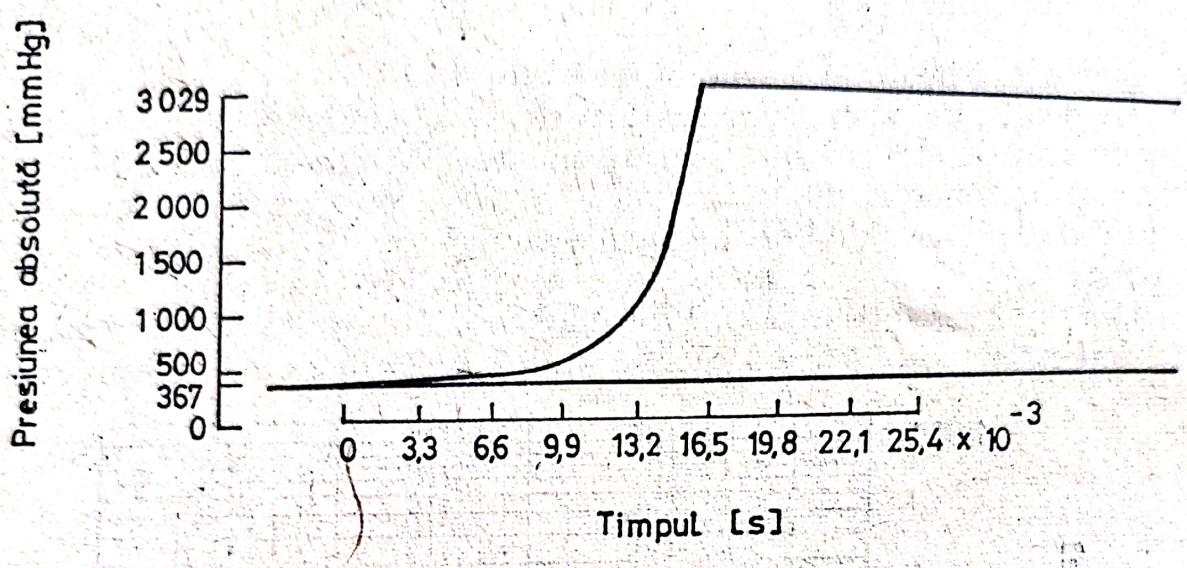


Fig. 2.4. Diagrama presiune timp la explozia ozonului în vase de formă sferică:
$T_i = 301{,}1$ K; $P_i = 367$ mm Hg; conc. O_3 în $O_2 = 40{,}0\%$ vol.

o bujie din platină, susținută de o bară de sticlă. Diagrama arată că după producerea exploziei, presiunea crește într-un timp relativ scurt, după care urmează o scădere cu panta mică, din cauza răcirii.

2.4. FACTORII CARE DETERMINĂ VIOLENȚA EXPLOZIEI

Producerea și violența exploziilor sînt datorate și condiționate de numeroși factori, care uneori au efecte cumulate și care pot lămuri „cazurile deosebite" ale unor accidente industriale sau casnice.

Factorii care determină violența exploziilor sînt analizați pentru a putea explica din ce cauze s-a produs o explozie și pentru luarea măsurilor astfel încît să se reducă pe cît posibil reproducerea fenomenului.

2.4.1. Influența compoziției. Limitele de explozie

Este bine să se precizeze că limitele de explozie ale unui amestec de combustibil cu un oxidant nu sînt identice cu limitele de inflamabilitate; limitele de explozie reprezintă granița de temperatură — pre-

Scanned with OKEN Scanner

siune a unui raport specific de amestec combustibil — oxidant și separă regiunile de reacție lentă de cele rapide. Așa cum s-a arătat în cap. 1, limitele de inflamabilitate, pentru temperatură și presiune date, specifică cel mai sărac și cel mai bogat amestec de combustibil, dincolo de care nu se mai poate propaga o flacără. Pentru ca o flacără să se poată propaga, este nevoie de viteza de reacție ridicată. Un amestec stoechiometric de hidrogen și oxigen, în condiții standard de temperatură și presiune, arde cu flacără, deoarece sursa de aprindere îl aduce în regim de explozie și flacăra formată, preîncălzește amestecul proaspăt prin difuziune, aducîndu-l la temperatura de explozie. La început amestecul

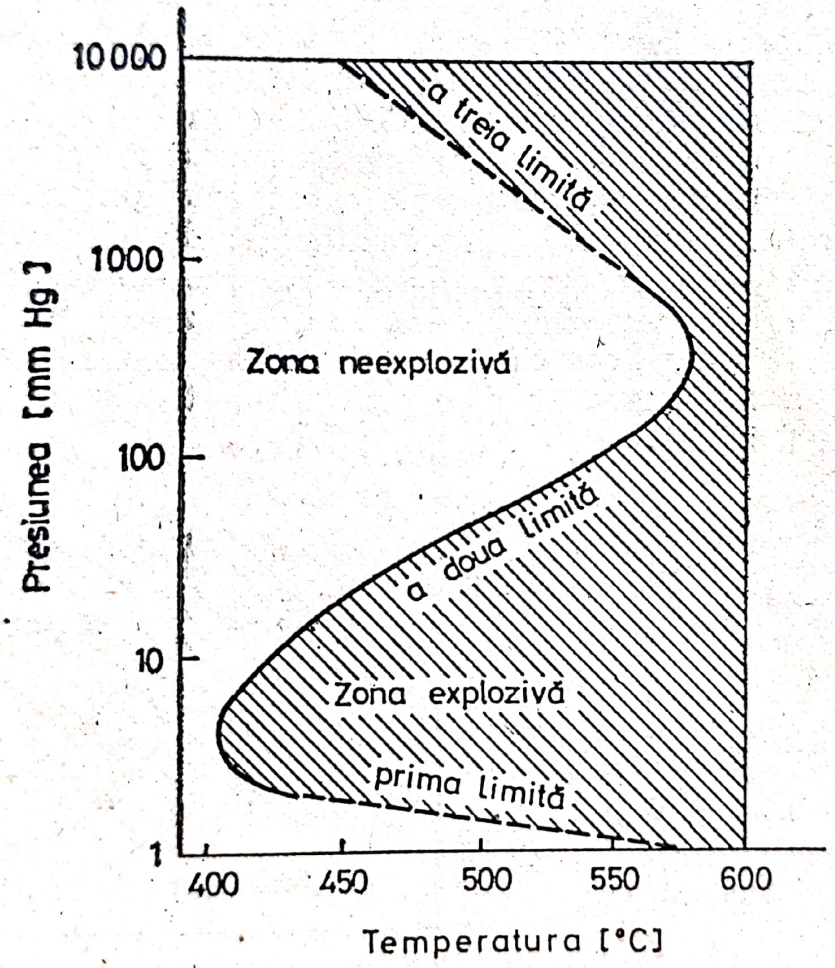


Fig. 2.5. Limitele de explozie ale amestecului stoechiometric $H_2 - O_2$, funcție de temperatură și presiune.

arde cu flacără stabilă după care, în anumite condiții, au loc reacții explozive [2].

În fig. 2.5 sînt date limitele de explozie ale amestecului stoechiometric de hidrogen și oxigen, determinate într-un vas sferic din sticlă pyrex, acoperit la interior cu clorură de potasiu, și avînd diametrul

Scanned with OKEN Scanner

interior de 72 mm [2, 3]. Părțile punctate din diagramă reprezintă extrapolări. Din diagramă se vede că există trei limite de explozie.

Dacă presiunea crește peste prima limită de explozie, temperatura rămînînd constantă, reacția rămîne explozivă pînă cînd se atinge a doua presiune critică, peste care continuă reacția neexplozivă. Cu creșterea temperaturii, descrește presiunea de-a lungul primei și celei de a treia limite de explozie și crește la cea de a doua. Regiunea cuprinsă între prima și cea de a doua limită de explozie este denumită „peninsula de explozie".

În amestecurile de hidrocarburi — aer, au loc reacții explozive la temperaturi cuprinse între 300—400°C, așa cum se vede din fig. 2.6, pentru amestecurile de metan, etan și propan, cu aer. La hidrocarburile cu un număr de cel puțin trei atomi de carbon în moleculă, se observă o tendință de rupere a moleculei, cu formare de radicali care favorizează reacțiile rapide. Mecanismul de producere al exploziilor la amestecurile de aer cu propan, este cu lanțuri ramificate, deci diferit de cel al amestecurilor H_2—O_2. În curba amestecului propan-aer și în continuare la parafinele superioare, insula zonei explozive scade și se deplasează puțin spre stînga, așa cum se vede din fig. 2.6. Pentru hexan ea se situează la aproximativ 1 bar iar pentru amestecul propan-oxigen la mai puțin de 0,5 bari.

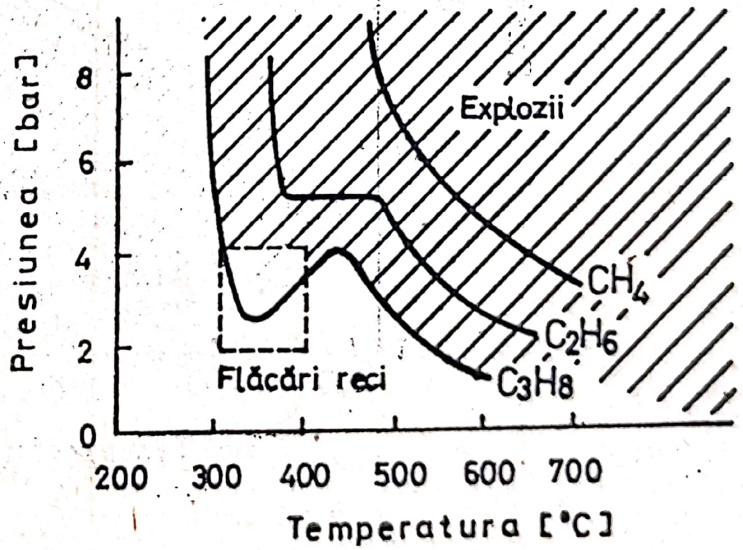


Fig. 2.6. Caracteristicile generale ale limitelor de explozie în amestecurile de hidrocarburi cu aer [2].

La temperaturi mai mici de 200°C, hidrocarburile reacționează foarte lent cu oxigenul, după care, cu creșterea temperaturii încep să se formeze compuși oxigenați. Peste 300°C, predomină CO și H_2 în produșii de reacție și apar H_2O_2, CH_2O și CO_2. La temperaturi cuprinse între 300 și 400°C apare cîteodată o lumină slabă, care poate fi urmată de

una sau mai multe flăcări albastre, care traversează vasul de reacție. Aceste emisii de lumină se numesc „flăcări reci" și pot fi urmate de explozii.

Din cele de mai sus rezultă că limitele de explozie se află în interiorul limitelor de inflamabilitate și transformarea procesului de ardere normală în explozie se face în anumite condiții de temperatură și presiune, după un anumit interval de timp.

Deoarece este greu să se precizeze limitele de explozie ale unui amestec combustibil, ele fiind dependente de o serie de factori, mai ales de temperatură și presiune, se consideră că în interiorul limitelor de inflamabilitate sînt posibile și exploziile, și în consecință se adoptă ca atare. În tabelul 1.2 din cap. 1 sînt date limitele de inflamabilitate ale unor combustibili, în amestec cu aerul sau cu oxigenul.

În fig 2.7 se dau domeniile de explozie ale amestecurilor de hidrogen și clor, cu aer sau oxigen [10].

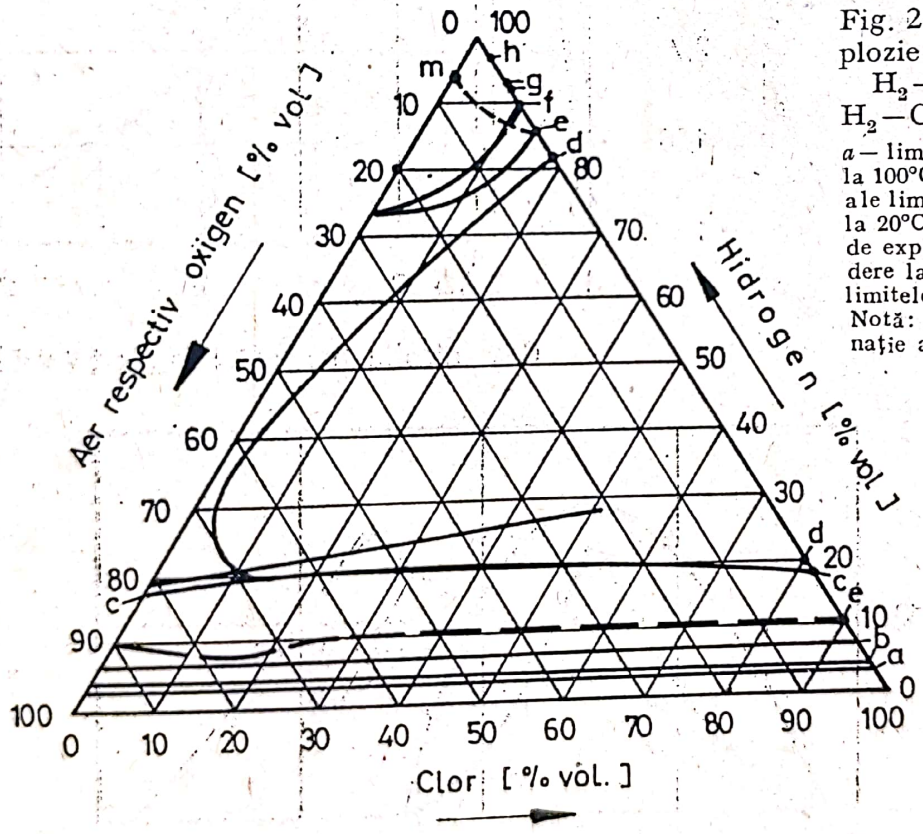


Fig. 2.7. Domeniile de explozie ale amestecurilor H_2-Cl_2- aer (—) și $H_2-Cl_2-O_2$ (— — —) [10]: *a* — limitele inferioare de aprindere la 100°C; *b* — domeniile oscilante ale limitei inferioare de aprindere la 20°C; *c* — *l* — limita inferioară de explozie; *d* — limitele de aprindere la 100 tori; *e*, *f*, *g*, *h*, *i* — în limitele superioare de explozie; Notă: Există și o limită de detonație a acestor amestecuri.

Cea mai mare importanță asupra violenței exploziei unui amestec, o are concentrația de combustibil. Cea mai mare presiune de explozie se obține cu amestecuri puțin mai bogate decît concentrația stoechiometrică așa cum se vede din fig. 2.8 pentru amestecul de aer-hexan [9]. Pornind de la limita inferioară de inflamabilitate, presiunea atinsă după explozie crește repede, atingînd un maxim la 2,8% vol. (față de

Scanned with OKEN Scanner

2,2% vol. stoechiometrică) după care scade cu o pantă lină, cu creșterea concentrației combustibilului în amestec.

Aceeași influență a concentrației combustibilului se observă și la amestecurile cu oxigen, presiunea maximă fiind la unii combustibili de peste două ori mai mare decît la amestecurile cu aer. În fig. 2.9 este

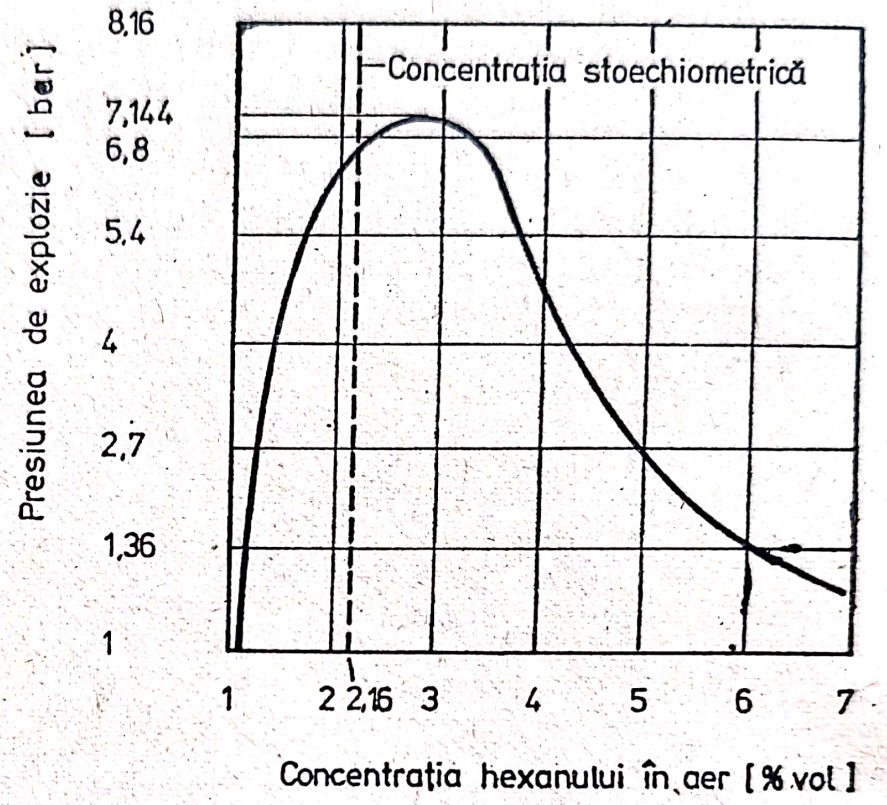


Fig. 2.8. Presiunea de explozie a amestecului hexan aer, funcție de concentrație [9].

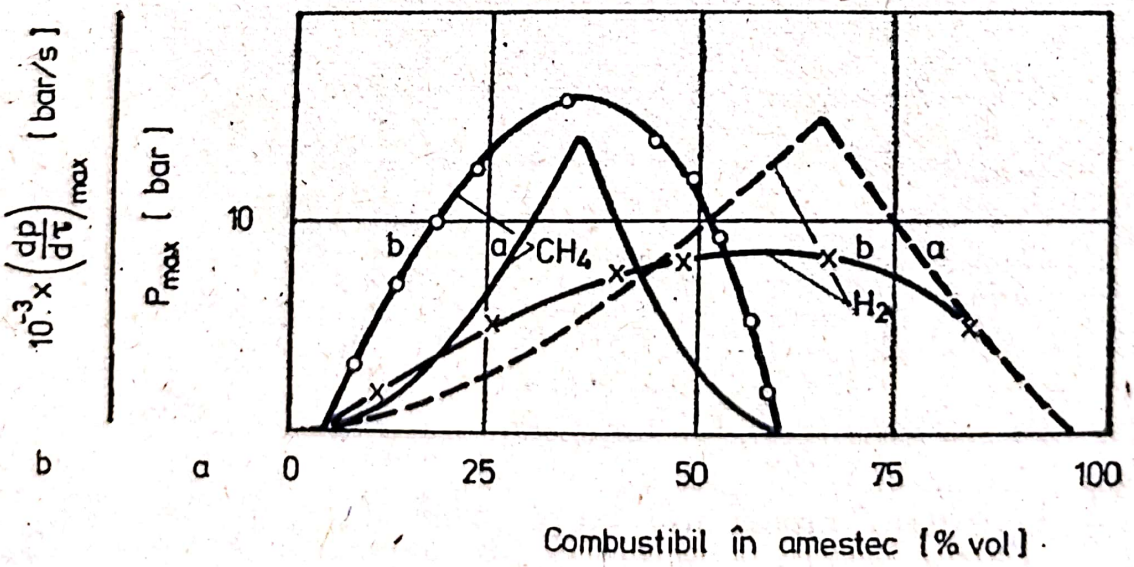


Fig. 2.9. Presiunea maximă și violența exploziei funcție de concentrația în combustibil, pentru amestecurile cu metan și cu hidrogen:

— presiunea maximă și $-O-O-\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max}$ pentru metan; – – – presiunea maximă și $-\times-\times-\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max}$ pentru hidrogen, în funcție de concentrația (% vol.) în combustibil [7];

Scanned with OKEN Scanner

dată variația presiunii după explozie, funcție de concentrație, pentru metan și pentru hidrogen, în amestec cu oxigenul, precum și creșterea presiunii funcție de timp (b) la diverse concentrații, după legea cubică [7]. Comparativ cu amestecurile cu aer, violența exploziei amestecurilor cu oxigen este mai mare, așa cum se poate vedea din datele de mai jos:

Amestecurile metan-aer au $P_{max} = 7{,}4$ bari și $K_G = 55$ (bar · ms^{-1}) iar cele cu oxigen au $P_{max} = 16$ bari și $K_G = 2700$ (bar · m · s^{-1}).

În același mod se comportă și amestecurile de clor cu hidrogenul, așa cum se vede din fig. 2.10 [7, 10]. Aceste amestecuri au nevoie de o energie de aprindere foarte mică, de obicei de $10^{-5} - 10^{-3}$ J, dar unele amestecuri, cuprinse între 10—60% vol. hidrogen, pot fi aprinse și cu energii de 10^{-7} J.

Amestecurile clor-hidrogen au un domeniu larg al limitelor de explozie, cuprins între 5—85% vol. clor în hidrogen. Presiunea maximă de explozie este de 8,5 bari, iar violența exploziei, $K_G = 1250$ bar · m · s^{-1}.

Datele din fig. 2.10 au fost obținute cu amestecuri de clor-hidrogen, în vase de 7 l și cu energii de aprindere de circa 10 J. Din această figură se poate calcula K_G, au ajutorul ecuației (2.15):

$$\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max} \cdot V^{1/3} = 6550 \cdot 0{,}007^{1/3} = 1250 \text{ bar} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

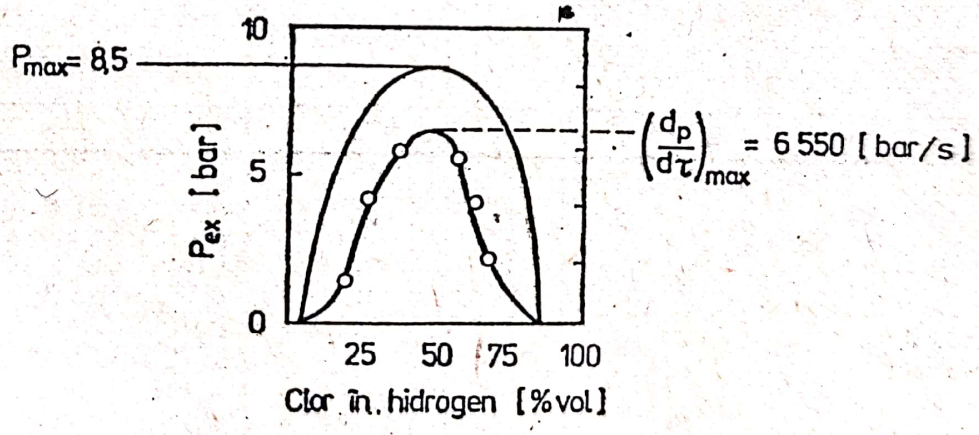


Fig. 2.10. Presiunea de explozie și $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max}$ pentru amestecurile clor-hidrogen în vase de 7 l și energie de aprindere de 10 J [7, 10].

Presiunea maximă de explozie a amestecurilor de gaze sau vapori, cu aer sau cu oxigen, este dependentă de numărul de moli care rezultă (în plus față de cei care reacționează) din reacție și de temperatura gazelor. Calculul acestei presiuni pe baza datelor termodinamice și a

Scanned with OKEN Scanner

creșterii temperaturii, precum și a numărului de moli de gaz reacționat și de condițiile termodinamice, este dependentă de condițiile de explozie.

Presiunea maximă de explozie a amestecurilor combustibile prezintă oarecare importanță în industrie, dar cea mai importantă condiție pentru rezistența pereților recipienților este fără îndoială creșterea presiunii raportată la timp (viteza de creștere a presiunii).

Determinarea presiunii maxime de explozie se face de obicei în condiții standard de temperatură (~20°C) și de presiune (1 bar abs.), în vase de 5 l. Raportul combustibil — oxidant se schimbă continuu pînă cînd se obține cea mai mare presiune de explozie *. Amestecurile de combustibil cu aerul dau presiuni maxime de explozie de 5 pînă la de 10 ori presiunea inițială, iar cele cu oxigenul (în amestecuri stoechiometrice) de 8 pînă la 22 ori presiunea inițială [1], așa cum se vede din tabelul 2.1.

Tabelul 2.1

Presiunea maximă de explozie a combustibililor cu aer și cu oxigen

Nr. crt.	Combustibilul	Presiunea maximă de explozie în bari, față de presiunea inițială $p_1 \sim 1$ bar și $t_i \sim 20°C$	
		Amestecuri cu aer	Amestecuri cu O_2
1	2	3	4
1	Hidrogen	7,4	$2H_2 + O_2$; 8,2
2	Oxid de carbon	7,3	$2CO + O_2$; 8,5
3	Metan	7,2	$CH_4 + 2O_2$; 14,4
4	Acetilenă	10,3	$C_2H_2 + 2,5O_2$; 13,4
5	Etilenă	8,9	$C_2H_4 + 3O_2$; 14,2
6	Etan	—	$C_2H_6 + 2,5O_2$ 14,3
7	Dimetileter	—	$C_2H_3O + 3O_2$; 17,8
8	Dietileter	9,2	$C_4H_{10}O + 6O_2$; 14,8
9	Dician	—	$C_2N_2 + 2O_2$; 18,8
10	Dician	—	$C_2N_2 + O_2$; 22,7
11	Oxid de etilenă	9,9	
12	Benzen	9,0	
13	Acetonă	8,9	
14	Acetat de metil	8,8	
15	Acetat de etil	8,7	
16	*n*-Hexan	8,7	
17	*n*-Pentan	8,7	

*) VDE 0173

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.1 (continuare)

1	2	3	4
18	*n*-Butan	8,6	
19	Ciclohexan	8,6	
20	*n*-Heptan	8,6	
21	Propan	8,6	
22	Propilenă	8,6	
23	Metiletilcetonă	8,5	
24	Oxid de propilenă	8,2	
25	Izooctan	8,1	
26	Oxisulfură de carbon	7,8	
27	*o*, *m*, Paraxilen	7,8	
28	Acetat de butil	7,7	
29	Alcool izobutilic	7,6	
30	Alcool etilic	7,5	
31	Acetat de amil	7,5	
32	Alcool amilic	7,5	
33	Alcool butilic	7,5	
34	*n*-Decan	7,5	
35	Metanol	7,4	
36	Acetaldehidă	7,3	
37	1,3 Butadienă	7,0	
38	Toluen	6,8	
39	Clorură de vinil	6,8	
40	Izopren	6,6	
41	Stiren	6,6	
42	Furfurol	6,5	
43	Dimetilformamidă	6,3	
44	Anhidridă acetică	6,1	
45	Amoniac	6,0	
46	Monoclorbenzen	5,7	
47	Acid acetic	5,4	
48	Hidrogen sulfurat	5,0	

2.4.2. Influența temperaturii

Așa cum s-a arătat și în cap. 1, temperatura lărgește limitele de inflamabilitate și pe cele de explozie, la metan ele cresc cu circa 2%. Amestecurile de 6,5% metan, cu aerul, explodează la temperatura ambiantă, pe cînd cele cu 4,9% vol. metan pot exploda dacă se găsesc la temperatura de 400°C, așa cum se observă din fig. 2.11. Violența exploziei unui amestec, la același conținut de combustibil, dar la o temperatură mai ridicată, este mai mare decît a aceluiași amestec la o

Scanned with OKEN Scanner

temperatură mai scăzută. Acest lucru se explică ușor prin faptul că viteza de ardere crește cu temperatura (constanta de viteză a reacției dublîndu-se la fiecare creștere a temperaturii cu 10°C).

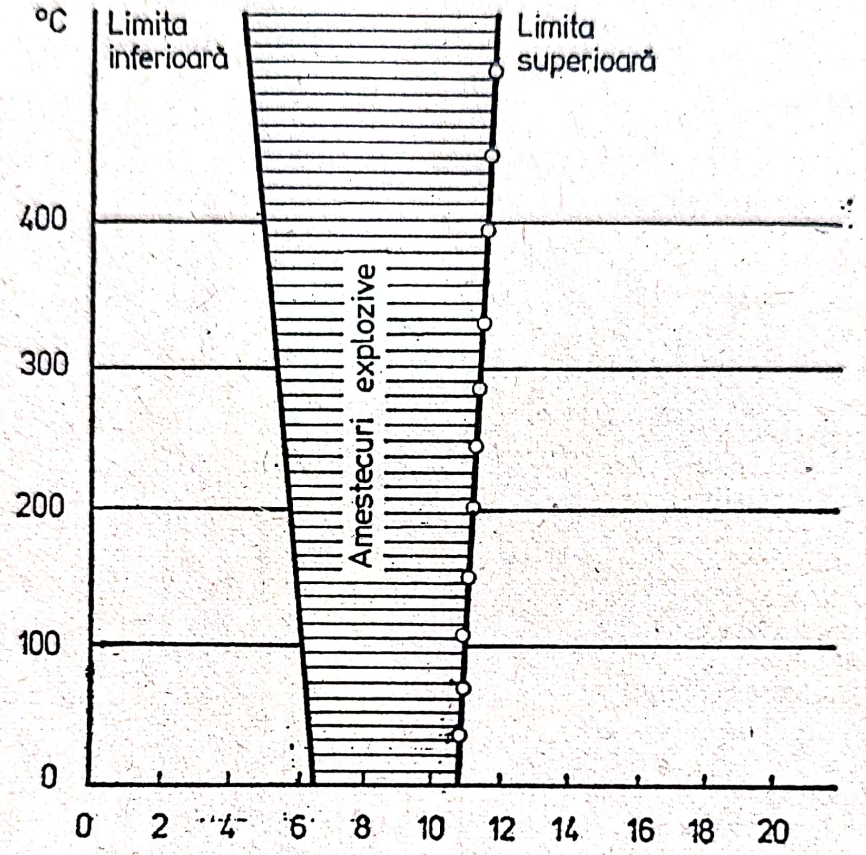


Fig. 2.11. Lărgirea limitelor de explozie cu creșterea temperaturii.

Timpul de inducție al exploziei scade pînă aproape de zero [8] cu creșterea temperaturii amestecului, un efect similar și cumulativ avînd și presiunea.

2.4.3. Influența turbulenței

Turbulența mărește viteza de ardere și presiunea maximă de explozie cu aproximativ 20% față de regimul laminar de curgere [3, 6]. Creșterea vitezei de ardere cu turbulența a fost pusă în evidență de D a m k ö h l e r* care a imaginat un model crenelat al undei de combustie, care mărește suprafața frontului flăcării și în acest fel existînd posibi-

*) Damköhler, G. Zeitschrift für Electrochem., 46, 601, (1940)

litatea de a arde un debit mai mare pe unitatea de suprafață de arzător. Damköhler sugerează o proporționalitate directă între viteza de ardere în curgere turbulentă, w_T și numărul lui Reynolds:

$$w_T \sim \mathrm{Re} \quad \text{sau} \quad w_T = w_L \cdot \mathrm{Re} \tag{2.16}$$

(w_L este viteza de ardere la curgerea laminară).

Lewis și von Elbe [3] indică creșteri ale vitezei de ardere la explozii, cu numărul Reynolds de pînă la 50%, pentru amestecurile de acetilenă, etilenă și propan cu aerul.

Ca o consecință a creșterii turbulenței, și presiunea maximă de explozie a amestecurilor se mărește încet, cu 15—20% și de asemenea și creșterea momentană a presiunii $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max}$ variază cu inversul lui K_G. Acest lucru se explică de asemenea prin mărirea vitezei de ardere.

2.4.4. Influența formei aparatului în care are loc explozia

Așa cum s-a mai arătat, forma aparatului în care are loc explozia, ca și locul de amorsare, au un anumit rol în fenomenele care urmează, ca și în mărimile de după explozie. Există unele încercări de a lega violența exploziei unui amestec combustibil de raportul suprafață-volum al recipientului în care se produce fenomenul.

Cele mai importante observații s-au făcut cu recipiente legate între ele cu conducte de diverse diametre. Acest ultim caz apare interesant, deoarece în practica industrială se întîlnesc frecvent lanțuri de recipiente (vase, coloane, reactoare etc.) legate prin conducte. În asemenea cazuri nu s-au observat creșteri ale presiunii maxime de explozie, care să depășească cu mai mult de 10% presiunea din recipientul în care are loc amorsarea exploziei. Violența exploziei crește însă în recipientul în care explozia s-a propagat prin conductă, cu de 3 pînă la de 10 ori. Factorul cu care se înmulțește $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max}$ în cel de al doilea recipient, de (3—10) depinde de natura amestecului, dar mai ales de diametrul și lungimea conductei de legătură dintre recipienți. De asemenea, la recipiente combinate, legate prin conducte, prezintă o oarecare importanță și faptul că amorsarea s-a făcut în vasul cu volum mai mare sau mai mic. Dacă amorsarea s-a făcut în recipientul mic, în cel mare se poate aștepta o creștere a presiunii maxime de explozie, cu cîteva procente, pe cînd la procedura inversă, valorile sînt foarte diferite.

Scanned with OKEN Scanner

2.4.5. Influența energiei de aprindere

În cap. 1 s-au arătat factorii de care depinde energia minimă de aprindere, și în special compoziția și presiunea. În cele ce urmează, se va arăta influența energiei de aprindere asupra limitelor de explozie, presiunii maxime de explozie și violența exploziei.

Dependența energiei minime necesare aprinderii unui amestec combustibil de hidrogen-aer, funcție de compoziția acestuia, este dată în fig. 2.12. Se observă că pentru amestecurile cu concentrațiile cuprinse între c_1 și c_2, energia minimă necesară aprinderii este E_2, pentru concentrațiile cuprinse între c_3 și c_4, energia minimă necesară este E_3 etc., pînă se ating limitele de explozie, la care energia minimă este E_4 [1].

Experiențele efectuate cu amestecuri de clorură de metilen-aer, dacă se depășește energia minimă de aprindere, arată următoarele:

— creșterea energiei de aprindere de la 65 la 165 J, conduce la o creștere a presiunii maxime de explozie de la 2,2 la 4,6 bari;

— violența exploziei $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max}$ crește în același interval de la 1,5 la 25 bari/s;

— K_G crește de la 0,29 la 4,80 (bar · m · s^{-1}).

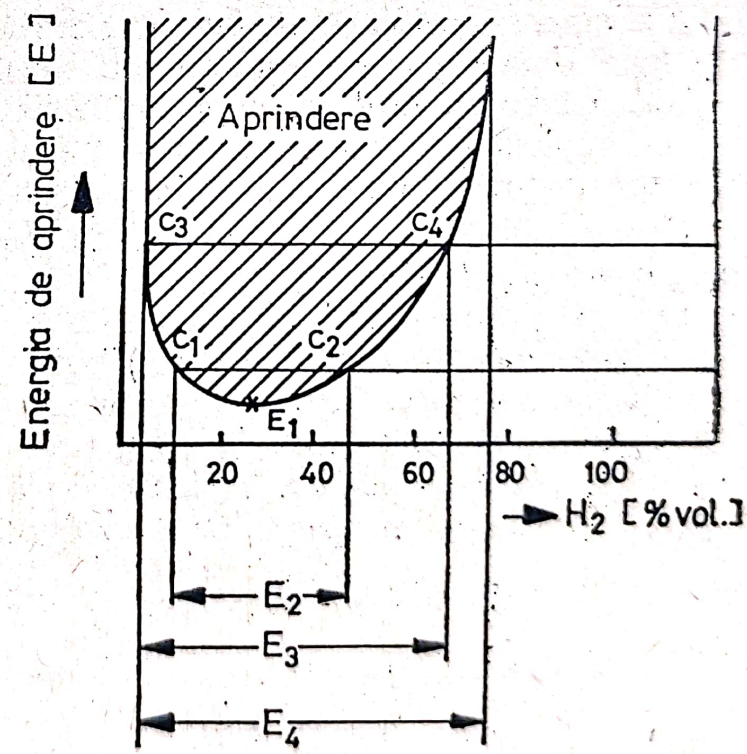


Fig. 2.12. Dependența limitelor de inflamabilitate de energia de aprindere, pentru amestecurile de H_2 — aer [1] (Energia minimă de aprindere, $E_1 = 0{,}019 \cdot 10^{-3}$ Ws).

Aceste creșteri ale mărimilor caracteristice ale exploziilor cu energia de aprindere, explică în bună măsură fenomenul precedent (subcap. 2.4.4) în care, la recipienți legați prin conducte se observă efecte diferite la propagarea exploziilor în lanț.

Scanned with OKEN Scanner

2.5. EXPLOZII ÎN PULBERI COMBUSTIBILE

O serie de materiale solide pot fi arse, dacă se găsesc într-o anumită stare de mărunțire și sînt în contact cu o sursă de aprindere. Ușurința cu care se poate face aprinderea depinde mai ales de natura materialului și de dimensiunile particulelor. Nu numai ușurința aprinderii crește cu scăderea diametrului particulelor, dar și viteza de ardere. Acest lucru se explică prin faptul că accesul oxigenului (din aer sau concentrat) este mai ușor la particulele fine iar căldura de ardere nu pătrunde în interiorul particulelor. Este lesne de înțeles că arderea particulelor se face ușor, dacă ele se găsesc suspendate în aer, dar concentrația lor să fie suficient de mare ca, prin căldura degajată să poată susține în continuare procesul de combustie.

Ca și la amestecurile combustibile de gaze, arderea necontrolată a pulberilor, poate produce accidente și distrugeri de instalații.

Între pulberile întîlnite în industrie se enumeră: făina, zahărul, amidonul, masele plastice, pulberile metalelor, cărbunele, coloranții, medicamentele, pesticidele, ca și prafurile provenite din diverse procese tehnologice de tăiere polizare, lustruire, curățire etc.

Pulberile industriale, în procesele de sortare, măcinare, transport etc. prezintă riscuri de aprindere și provocare de incendii și explozii. În general, incendiile au loc în magazii ori alte sisteme de depozitare, pe cînd exploziile se produc în pulberile dispersate în aer, cînd o sursă de aprindere este prezentă.

Pentru ca o pulbere să poată exploda, mărimea particulelor nu trebuie să depășească o anumită limită, să fie cît mai uniform dispersată în aer și să aibă și o anumită concentrație, adică să se găsească în domeniul de explozie. Ca orientare, pentru pulberile industriale, limita inferioară de explozie se găsește între 20 și 60 g/m³ iar cea superioară între 2 și 6 kg/m³; de mare importanță este concentrația destul de scăzută pentru limita inferioară de explozie.

Viteza flăcării în exploziile pulberilor combustibile nu este constantă, ea fiind dependentă de o serie de factori. Între aceștia așa cum s-a menționat, compoziția chimică a pulberii și a oxidantului (inclusiv puterea sa calorică, umiditatea ș.a.) au rol determinant. În al doilea rînd, mărimea particulelor și turbulența — modul de dispersare al pulberii în aer — au un rol hotărîtor în viteza de propagare a exploziei. Totuși, o relație teoretică între mărimea particulelor raportul dintre pulbere și oxidant și turbulență nu a fost stabilită. Așa de exemplu, la gaze, viteza maximă de ardere a fost stabilită în apropierea compoziției stoechiometrice. La pulberi, viteza maximă se produce numai dacă există un important exces de combustibil, peste compoziție stoe-

Scanned with OKEN Scanner

chiometrică, viteza de ardere menținîndu-se maximă, chiar dacă se depășește de cîteva ori această compoziție. Evident, pulberea care depășește compoziția stoechiometrică rămîne nearsă. Se menționează că la pulberile combustibile, în general, compoziția stoechiometrică se situează între 100 și 300 mg/m³.

Presiunea maximă a exploziilor cu pulberi combustibile ajunge pînă la 10 bari, însă aceste valori nu pot fi deduse din datele asupra compoziției și proprietățile termice ale materialului, dar pot fi determinate experimental.

Severitatea exploziilor cu pulberi combustibile, exprimate ca viteza de creștere a presiunii $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max}$ poate atinge valori de 100 MN/m²·s și se va studia în cele ce urmează, funcție de principalele caracteristici ale amestecului exploziv.

Exploziile primare și secundare. Exploziile pulberilor combustibile, în halele industriale în care se lucrează cu substanțe solide sub formă de praf, pot provoca suflarea prafului depozitat în atmosfera interioară, sau prin scuturarea clădirii (din cauza exploziei) și forma nori de pulbere. Din cauza flăcărilor prezente deja din prima explozie, se poate produce o a doua explozie [4]. Accidentele provocate de explozia secundară sînt bine cunoscute și evitarea lor constituie unul din principiile de bază pentru protecția împotriva exploziilor cu pulberi.

Exploziile secundare, mai ales în mine, dar și în halele industriale pot fi uneori de intensitate mai mari decît exploziile primare.

Gazele toxice se pot produce ca urmare a arderii incomplete a pulberilor (generînd în acest fel oxid de carbon) sau prin descompunerea ori arderea unor pulberi (de exemplu prin arderea pulberii de PVC se poate produce fosgen) care pot provoca intoxicarea personalului din instalațiile tehnologice.

Incendiile cu pulberi se pot produce uneori ca urmare a exploziilor, dar și în depozite, ca de exemplu de negru de fum, polimeri etc. Detectarea incendiilor în pulberi nu este o problemă ușoară, iar uneori acestea pot incendia alte materiale sau pot produce aproape spontan incendii violente.

2.5.1. Încercarea explozibilității pulberilor

În numeroase cazuri, prevederea explozibilității unei pulberi pe baza compoziției și a căldurii de ardere nu este sigură și uneori nici posibilă. Din această cauză, sînt necesare teste directe și explozibilitate. Acestea nu sînt pînă în prezent standardizate și diferă de la o țară la alta.

Scanned with OKEN Scanner

Testele de explozibilitate se fac în laborator, pe baza unor mostre de material, care să fie reprezentative. De obicei, se iau mostre de 2—3 kg din care se pot face mai multe determinări.

Aparatele în care se fac determinările sînt de tipul Hartmann modificate (cap. 4) cu tub vertical și dispersia pulberii de jos în sus, aprinderea făcîndu-se cu bujie sau serpentină din sîrmă încălzită electric, de tip orizontal și aprindere cu serpentină din sîrmă, încălzită și de tip „inflamator", cu pulberea în circulație de sus în jos și cu aprindere cu bujie sau serpentină din sîrmă încălzită.

Prin aceste teste de explozibilitate se urmăresc următoarele:

a. Clasificarea pulberilor în grupe și clase de explozie [4]:

— grupa (a) care cuprinde pulberile care se aprind și pot propaga o flacără în aparatul de testare;

— grupa (b) care cuprinde pulberile care nu se aprind, care nu sînt explozibile, dar care pot prezenta riscul unui incendiu.

Această clasificare oferă indicații foarte sumare asupra severității exploziei, ca și asupra vitezei de propagare etc.

O clasificare anterioară, împarte pulberile în trei clase: clasa I, pulberi care se aprind cu o sursă slabă și propagă ușor flacăra, clasa II cuprinde pulberile care se aprind cu o sursă puternică și clasa III pulberi care nu se aprind. Clasa I ar corespunde primei grupe (a) iar clasele II și III ar corespunde grupei (b).

b. Măsurarea parametrilor exploziei pulberilor. Dacă pulberea s-a dovedit a fi explozivă, se mai determină în continuare următorii parametrii:

— temperatura minimă de aprindere;

— concentrația maximă de oxigen din amestec, la care nu se produce o explozie în norul de pulbere;

— concentrația minimă de explozie;

— energia minimă de aprindere;

— presiunea maximă de explozie;

— viteza creșterii presiunii.

Temperatura minimă de aprindere se determină în aparate tip furnal, încălzite la diverse temperaturi și termostate. Se fac mai multe încercări cu pulberea dispersată în tubul aparatului, pînă cînd se observă apariția unei flăcări. Se scade temperatura de determinare treptat, pînă se obțin două determinări (cu diferența de maximum 10°C între ele) în care aprinderea are loc.

Concentrația de oxigen maximă permisă în atmosfera norului de pulbere pentru a preveni explozia, se determină de asemenea în aparatul tip furnal de mai înainte, cu unele modificări. Se menține aparatul la temperatura de 850°C și se variază raportul oxigen-inert, pînă cînd se găsește concentrația maximă permisă de oxigen.

Scanned with OKEN Scanner

Concentrația minimă explozivă a pulberilor se determină în aparatul cu tub vertical, avînd ca sursă de aprindere o bujie electrică. Se cîntăresc succesiv diverse cantități de pulbere, se introduc în aparat și se dispersează după metodele uzuale. La producerea exploziei, discul de explozie al aparatului se rupe. Prin determinări succesive, se găsește concentrația minimă de explozie.

Energia minimă de aprindere se determină de asemenea în aparatul cu tub vertical, modificat, care are 2 electrozi ascuțiți, cu distanța reglabilă între ei, de 3—6 mm. Prin încărcarea unor condensatori de diferite capacități și tensiuni, și descărcarea lor în aparate, între cei doi electrozi, după mai multe încercări se poate găsi energia minimă de explozie.

Presiunea maximă de explozie și viteza maximă de creștere a presiunii se determină într-o versiune cu pereții întăriți a aparatului cu tub vertical.

La început, cînd aerul pătrunde în aparatul de determinare, presiunea în interior crește de la P_0 (care este presiunea atmosferică) la P_1, așa cum se vede din fig. 2.13, presiune-timp. La timpul τ_1 începe explozia, care produce ridicarea presiunii, pînă la P_2 la timpul τ_2, dedusă

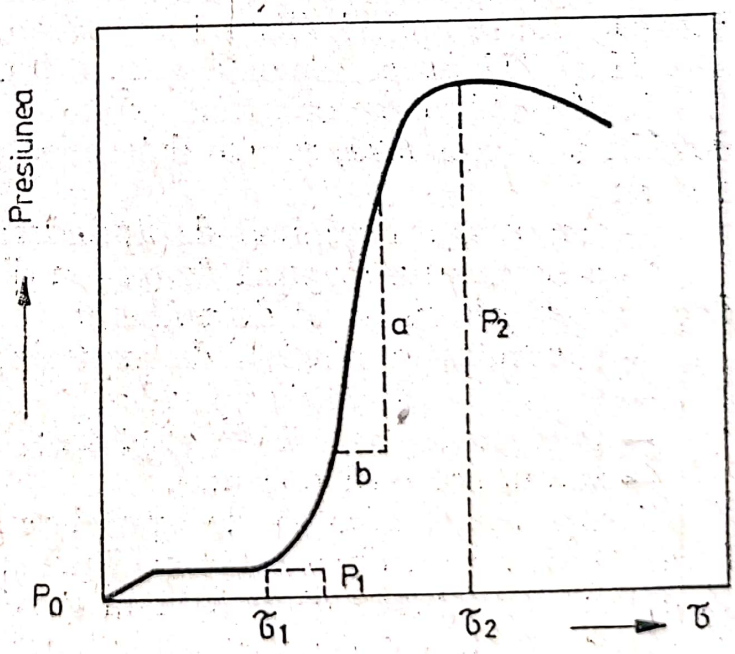


Fig. 2.13. Diagrama presiune-timp, înregistrată în timpul unui test de explozie în pulbere: $\left(\frac{a}{b}\right) = \left(\frac{dP}{d\tau}\right)_{max}$, din ec. (2.15).

dintr-o diagramă cu înregistrare rapidă. În tabelul 2.2 [1, 4] se găsesc o serie de date asupra pulberilor, între care: temperatura minimă de aprindere, concentrația minimă de explozie, presiunea maximă de explozie, viteza maximă a creșterii presiunii și concentrația maximă de oxigen, pentru a preveni explozia.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.2

Principalele proprietăți explozive ale pulberilor combustibile

Nr. crt.	Pulberea	Temperatura minimă de aprindere, °C		Concentrația minimă de explozie, g/l	Energia minimă de aprindere, mJ	Presiunea maximă de explozie, bar	Viteza maximă de creștere a presiunii, bar/s	Concentrația max. de O_2 pentru prevenirea exploziei, % vol.
		nor	strat					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Acid adipic	550	—	0,035	60	6,55	275,8	—
2	Aluminiu atomizat	650	760	0,045	50	5,79	1379,3	—
3	Aluminiu fulgi	610	320	0,045	10	8,76	1379,3	—
4	Aliaj aluminiu-cobalt	950	570	0,180	100	6,34	758,6	—
5	Aliaj cupru-aluminiu	—	830	0,100	100	6,55	275,8	—
6	Aliaj fer-aluminiu	550	450	—	—	2,48	20,6	—
7	Aliaj aluminiu — litiu	470	400	0,1	140	6,62	413,7	—
8	Aliaj aluminiu-magneziu	430	480	0,02	80	5,93	690,0	—
9	Antracen	505	se topește	—	—	4,69	48,2	—
10	Antrachinonă	670	—	—	—	—	—	—
11	Antimoniu	420	330	0,420	1920	1,93	20,6	—
12	Antipirină	405	se topește	—	—	3,65	—	—
13	Aspirină	550	se topește	0,015	16	6,0	531,0	—
14	Acid benzoic	600	se topește	0,011	12	6,55	710,3	—
15	Peroxid de benzoil	—	se topește	—	21	—	—	—
16	Făină de fasole	490	230	—	—	0,75	6,89	—
17	Carbid	555	325	—	—	0,89	—	—
18	Citrat de calciu	470	—	—	—	—	—	—
19	Gluconat de calciu	550	—	—	—	—	—	—
20	Pantotenat de calciu	520	—	0,050	80	7,24	317,24	—
21	Propionat de calciu	530	—	—	—	6,20	131,0	—
22	Stearat de calciu	400	—	0,025	15	6,68	689,6	—
23	Caprolactamă	430	—	0,07	60	5,44	117,2	8
24	Cărbune activ	660	270	0,100	—	6,34	117,2	—
25	Negru de fum	570	—	—	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.2 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
26	Carboximetilceluloză	460	310	0,060	140	8,96	344,8	—
27	Carboximetil hidroxietil celuloză	380	—	0,200	960	5,72	55,17	—
28	Celuloză	410	300	0,045	40	8,06	551,7	—
29	Acetat de celuloză	340	—	0,035	20	7,86	448,2	5
30	Triacetat de celuloză	390	—	0,035	30	7,37	296,5	—
31	Cărbune de lemn (activ)	530	180	0,140	20	6,89	124,1	—
32	Cloramină	540	150	—	—	0,48	10,34	—
33	Cărbune brun	485	230	—	—	—	—	—
34	Cafea	360	270	0,085	160	2,62	10,34	10
35	Cafea atomizată, liliofilizată	410	350	0,280	Nu	4,69	34,48	—
36	Cocs	> 750	430	—	—	—	—	—
37	Cocs de petrol	670	—	1,0	—	2,48	13,79	—
38	Colofoniu	325	se topește	—	—	—	—	—
39	Plută	460	210	0,035	35	6,62	517,25	—
40	Dextrină	410	440	0,050	40	6,82	682	—
41	Diazoaminobenzen	550	—	0,015	20	7,86	690	—
42	Dimetiltereftalat	570	—	0,030	20	7,24	827	6
43	Difenil	630	—	0,015	20	5,65	255,2	—
44	Bisfenol A	570	—	0,012	11	5,58	813,8	5
45	Rășini epoxidice	490	—	0,015	9	4,41	586,2	—
46	Etilceluloză	340	330	0,025	15	7,72	482,7	—
47	Etilhidroxietilceluloză	390	—	0,020	30	6,48	151,7	—
48	Făină de pește	485	—	—	—	—	—	—
49	Acid fumaric	520	—	0,085	35	7,21	206,8	—
50	Gelatină (uscată)	620	480	0,5	—	5,38	82,75	—
51	Grafit	730	580	—	—	—	—	—
52	Gumă arabică	500	260	0,06	100	8,07	206,9	—
53	Hexametilentetramina	410	—	0,015	10	6,76	758,6	—
54	Hidroxietilceluloză	410	—	0,025	40	7,31	179,3	—
55	Hidroximetilceluloză	410	—	—	—	—	—	—
56	Hidroxipropilceluloză	400	—	0,020	30	6,62	200	—
57	Fer	430	240	—	—	—	—	—
58	Fercarbonil	420	230	0,105	100	3,24	551,7	—
59	Acid izoftalic	700	—	0,035	25	5,37	213,8	—

Scanned with OKEN Scanner

60	Peroxid de lauroil	—	—	—	12	6,20	441,4	—
61	Lignină	450	—	0,040	20	7,03	344,82	7
62	Lignit	450	200	0,030	30	6,48	551,72	—
63	Licopodiu	480	310	0,025	40	5,17	213,79	—
64	Anhidridă maleică	500	se topește	—	—	—	—	—
65	Mangan	460	240	0,125	305	3,65	337,9	—
66	Rășini melaminoformaldehidice	410	—	0,02	50	6,35	124,13	—
67	Metionina DL	370	360	0,025	35	8,20	393,1	7
68	Metilceluloză	360	340	0,030	20	9,17	413,8	—
69	Lapte praf	440	—	—	—	—	—	—
70	Molibden	720	360	—	—	—	—	—
71	Acid monocloracetic	620	—	—	—	—	—	—
72	Naftalină	575	se topește	—	—	6,0	—	—
73	Betanaftol	670	—	—	—	—	—	—
74	Nitroceluloză	—	—	—	30	17,65	1441,37	—
75	Nylon	500	430	0,030	20	6,55	275,86	6
76	Hîrtie	440	270	0,055	60	6,62	248,27	—
77	Paraformaldehidă	410	—	0,040	20	8,96	896,55	—
78	Pectină	410	200	0,075	35	9,10	551,72	—
79	Pentaeritrită	450	—	0,030	10	6,20	655,17	7
80	Rășini fenol-formaldehidice	450	—	0,015	10	7,37	455,65	—
81	Rășini fenol-furfurilice	530	—	0,025	10	6,05	586,20	—
82	Parafenilendiamină	620	—	0,025	30	6,48	758,62	—
83	Fosfor roșu	360	305	—	—	—	—	—
84	Pentasulfură de fosfor	280	270	0,050	15	4,41	689,65	—
85	Acid ftalic	650	se topește	—	—	4,27	—	—
86	Anhidridă ftalică	605	se topește	0,015	15	5,17	289,65	11
87	Smoală	710	—	0,035	20	6,06	413,8	—
88	Poliacetal	440	—	0,035	20	7,79	282,75	—
89	Poliacrilamidă	410	240	0,040	30	5,86	172,40	—
90	Poliacrilonitril	500	460	0,025	20	6,13	758,62	
91	Policarbonat	710	—	0,025	25	6,62	324,13	
92	Polietilenă	390	—	0,020	10	5,51	517,24	
93	Polietilentereftalat	500	—	0,040	35	6,75	379,31	
94	Polimetilmetacrilat	440	—	0,020	15	6,89	124,12	7
95	Polipropilenă	420	—	0,020	30	5,24	379,31	
96	Polistiren	500	500	0,020	15	6,89	482,75	
97	Politetrafluometilenă	670	570	Nu se aprinde				
98	Spumă poliuretan	510	440	0,030	20	6	255,17	

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.2 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
99	Poliacetat de vinil	450	—	0,040	160	4,75	68,96	11
100	Polivinil alcool	450	se topeşte	—	—	5,37	—	—
101	Polivinil butiral	390	—	0,020	10	5,79	137,93	5
102	PVC	670	—	nu se aprinde		2,82	34,48	—
103	Polivinil pirolidonă	465	se topeşte	—	—	1,03	—	—
104	Cartofi uscaţi	450	—	—	—	6,69	68,96	—
105	Făină din seminţe de rapiţă	465	—	—	—	—	—	—
106	Viscoză	420	—	—	—	—	—	—
107	Orez	440	240	0,050	50	7,24	186,20	—
108	Cauciuc	380	—	—	—	—	—	—
109	Acid salicilic	590	—	0,025	—	5,79	468,96	—
110	Acid sebacic	—	—	—	—	5,10	27,58	—
111	Săpun	430	600	0,085	100	5,31	193,10	—
112	Acetat de sodiu	590	—	0,030	35	6,20	317,24	
113	Benzoat de sodiu	560	680	80		6,27	255,17	
114	Propionat de sodiu	479	—	—	—	4,82	48,20	
115	Trifosfat de sodiu	510	330	—	—	0,758	<7,60	
1,16	Acid sorbic	440	460	0,020	15	7,25	>690	5
117	Făină de soia	550	340	0,060	100	6,48	55,17	9
118	Proteine din soia	540	—	0,050	60	6,75	448,27	9
119	Acid stearic	290	—	—	25	5,51	586,2	
120	Streptomicină sulfat	700	—	—	—	—	—	
121	Zahăr	370	400	0,045	30	7,51	344,82	—
122	Sulf	190	220	0,035	15	5,37	324,13	
123	Acid tartric	350				6,41	117,24	
124	Ceai	500						
125	Acid tereftalic	680	—	0,050	20	5,79	551,72	
126	Tiouree	420	se topeşte	—	—	2,00	6,89	
127	Tutun	485	290	—	—	—	—	
128	Trinitrotoluen	—	—	0,070	75	4,34	144,82	
129	Uree	900		nu se aprinde		—	—	
130	Răşini ureo formaldehidice (pulbere)	460	—	0,085	80	6,13	284,27	9
131	Vitamina C	460	280	0,070	60	6,06	331,03	
132	Făină de grîu	380	360	0,050	50	7,51	255,17	—
133	Rumeguş de lemn	430	—	0,050	20	6,48	586,20	7
134	Stearat de zinc	315	se topeşte	0,020	10	5,51	>689,65	

Scanned with OKEN Scanner

Presiunea maximă de explozie este dată de relația:

$$P_{max} = P_2 - P_1 \tag{2.16}$$

Presiunea de explozie reală este dată însă de relația:

$$P_{max} = P_0(P_2 - P_1)/(P_0 + P_1) \tag{2.17}$$

deoarece creșterea de presiune observată este superioară celei reale.

Violența exploziei, care reprezintă $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max} = \frac{a}{b}$, ar trebui calculată ca și în ecuația (2.17) cu ajutorul relației:

$$(P_2 - P_1)/(\tau_2 - \tau_1) = \left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max} \tag{2.18}$$

În cele ce urmează, se vor da diagrame pentru presiunea maximă de explozie și viteza maximă de creștere a presiunii, funcție de ceilalți parametri care intervin în explozia pulberilor (diametrul particulelor, turbulența, dimensiunile și forma vasului în care are loc explozia, energia de aprindere, presiunea inițială ș.a.).

Experiențele arată că pulberile combustibile care au mărimea particulelor peste 400 microni, chiar cu o sursă puternică de aprindere nu pot fi aduse în stare de explozie. Dacă se amestecă pulberile cu diverse diametre ale particulelor, obținîndu-se o valoare medie a diametrelor, ele pot fi aduse în stare de a exploda. În fig. 2.14 sînt date cele două mărimi de după explozie, P_{max} și $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max}$ funcție de diametrul mediu al particulelor pentru pulbere de PVC, polietilenă și metilceluloză.

Dacă în locul diametrului sau diametrului mediu al particulelor se ia suprafața specifică sau raportul dintre pulberea neexplozivă și cea explozivă, se obțin diagrame similare [7].

În ceea ce privește turbulența, este cunoscut faptul că ea mărește viteza de ardere a pulberilor, datorită unui amestec mai intim cu aerul și al difuziunii în vîrtejuri, dar s-a observat și o oarecare creștere, neliniară, cu un ușor maxim, a presiunii maxime de explozie și a vitezei de creștere a presiunii. Experiențele au fost făcute cu cărbune cu concentrația de 0,6 g/l și cu 37% volatile [4].

În ceea ce privește legea cubică, ea s-a dovedit valabilă și la exploziile cu pulberi, dacă vasele în care s-au făcut experiențele nu au un volum mai mare de 40 l:

$$\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max} \cdot V^{1/3} = K_p \ (\text{bar} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}) \tag{2.19}$$

Forma curbelor care ating presiunea maximă, funcție de mărimea vasului în care se produce explozia și de timp, este similară cu cea pentru gaze (v. fig. 2.2) [7]. Pentru explozii cu praf de cărbune, în recipiente

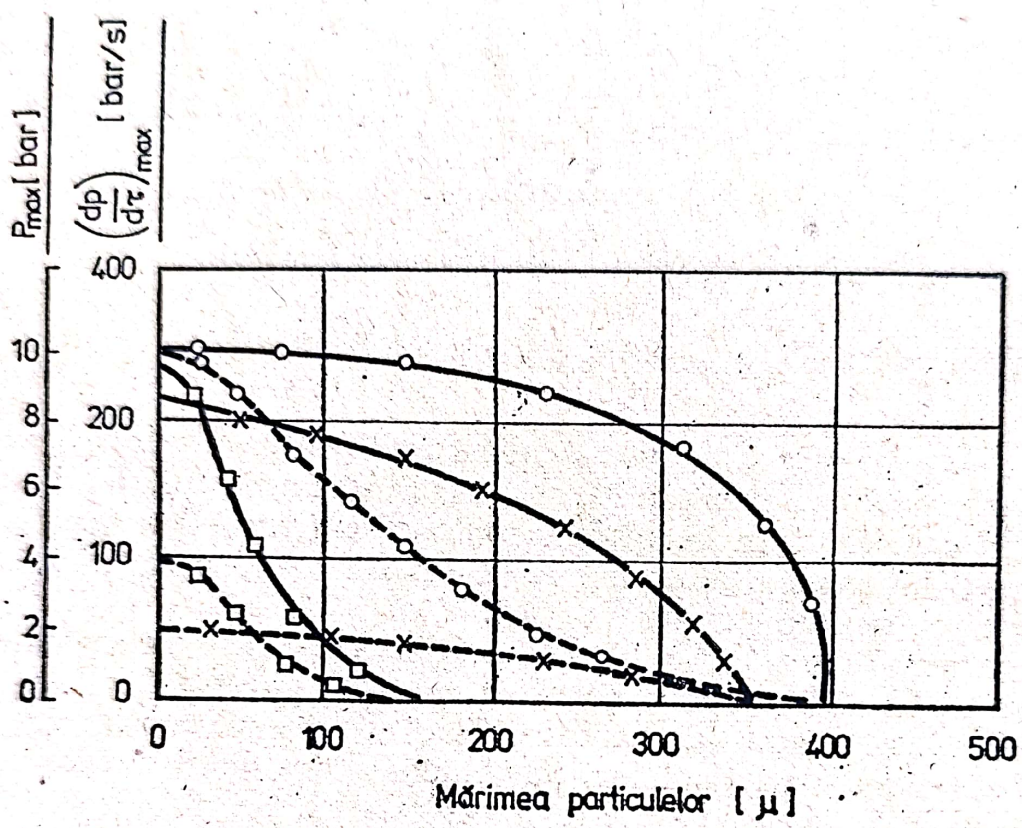


Fig. 2.14. Influența mărimii medii a particulelor asupra presiunii maxime de explozie și a vitezei de creștere a presiunii:

—○—○— P_{max} și ---○---○--- $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max}$ pentru metil celuloză

—□—□— P_{max} și ---□---□--- $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max}$ pentru PVC

—×—×— P_{max} și ---×---×--- $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max}$ pentru polietilenă.

de diverse volume, cele două mărimi caracteristice ale exploziei, au valorile:

Volumul recipientului = 20 m³; $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max} = 30 \text{ bar} \cdot \text{s}^{-1}$

Volumul recipientului = 1 m³; $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max} = 80 \text{ bar} \cdot \text{s}^{-1}$

Viteza creșterii presiunii funcție de volumul recipienților în care au loc explozii cu diverse pulberi industriale este dată în fig. 2.15.

Scanned with OKEN Scanner

În sfîrșit, energia de aprindere pare să aibă o influență neînsemnată asupra presiunii maxime de explozie a pulberilor, pe cînd asupra violenței exploziei influența este semnificativă. Se face din nou observația că se pot produce erori asupra determinărilor explozivității unor pulberi, dacă energia de aprindere nu este suficient de mare.

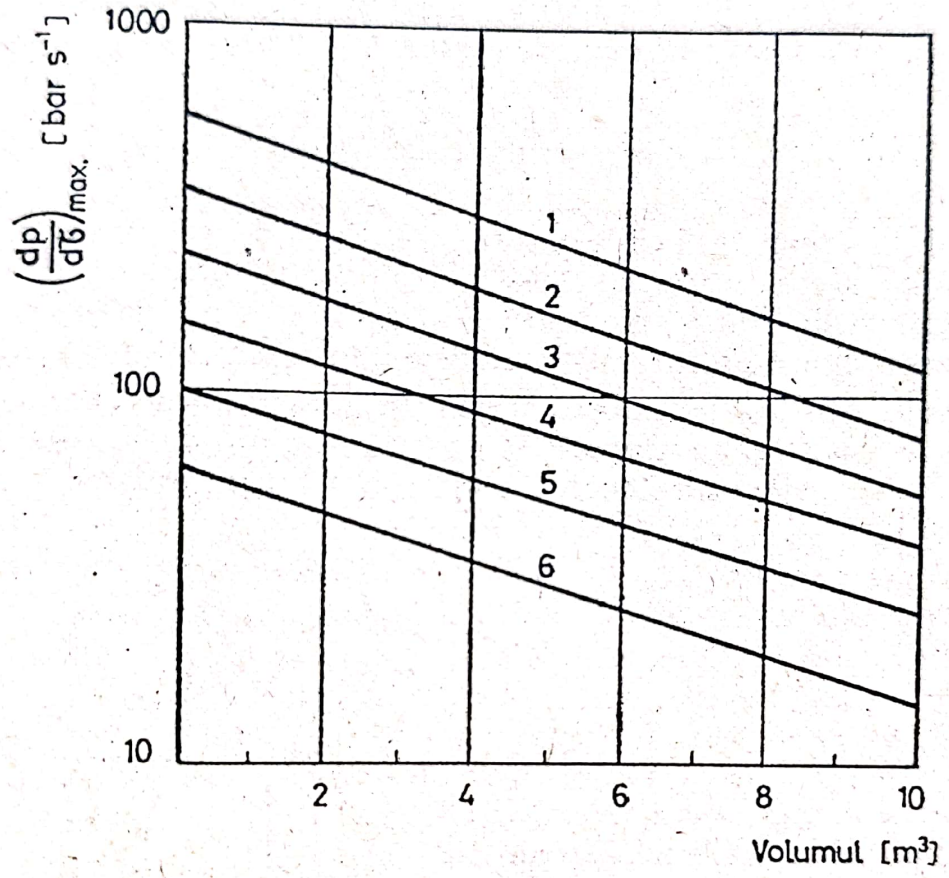


Fig. 2.15. Efectul volumului recipientului asupra violenței exploziei:
1 — pulbere de aluminiu $K_p = 500$ bar·m·s^{-1}; $P_{max} = 11{,}5$ bar; *2* — pulbere de pigmenți; $K_p = 300$; $P_{max} = 10$; *3* — pulbere de polietilenă; $K_p = 200$; $P_{max} = 9$; *4* — pulbere de cauciuc; $K_p = 140$; $P_{max} = 7{,}3$; *5* — pulbere de zahăr $K_p = 92$, $P_{max} = 7{,}8$; *6* — făină; $K_p = 60$; $P_{max} = 8{,}5$ [7].

2.6. EXPLOZII ÎN AMESTECURI HIBRIDE

Prin „amestecuri hibride" se înțeleg amestecurile de pulberi combustibile cu aer și gaze sau vapori combustibili. Asemenea amestecuri se întîlnesc la uscarea polimerilor care conțin și vapori de solvenți (metanol, acetonă, toluen etc.) amestecurile de praf de cărbune din mine, cu metan, în uscătoarele cu strat fluidizat sau la transportul pneumatic al pulberilor etc.

Scanned with OKEN Scanner

O primă constatare a comportării amestecurilor hibride este aceea că dacă nici unul din amestecurile gaz-aer (oxigen) și pulbere-aer (oxigen) nu se găsesc peste limita inferioară de explozie, prin amestecarea lor se poate ajunge la un amestec exploziv.

Relația dintre limita inferioară de explozie a pulberilor în amestecuri hibride $(L_i)_{P-H}$ și concentrația gazului, C_G în aerul de ardere, a cărui limită inferioară de explozie este $(L_i)_G$ este [6,7]:

$$(L_i)_{P-H} = \frac{(L_i)_P}{(L_i)_G^2} [C_G - (L_i)_G]^2 \qquad (2.20)$$

Totodată se constată că la amestecurile hibride, o pulbere în amestec cu aerul a cărei concentrație se găsește sub limita inferioară de explozie, poate fi adusă la limita inferioară de explozie prin adaos de gaze, cu atît mai ușor, cu cît limita inferioară de explozie a gazelor este mai joasă.

O a doua constatare este că energia minimă de aprindere a amestecurilor hibride scade și se apropie de energia minimă de aprindere a gazului cu care este amestecat, cu cît concentrația acestuia crește. În

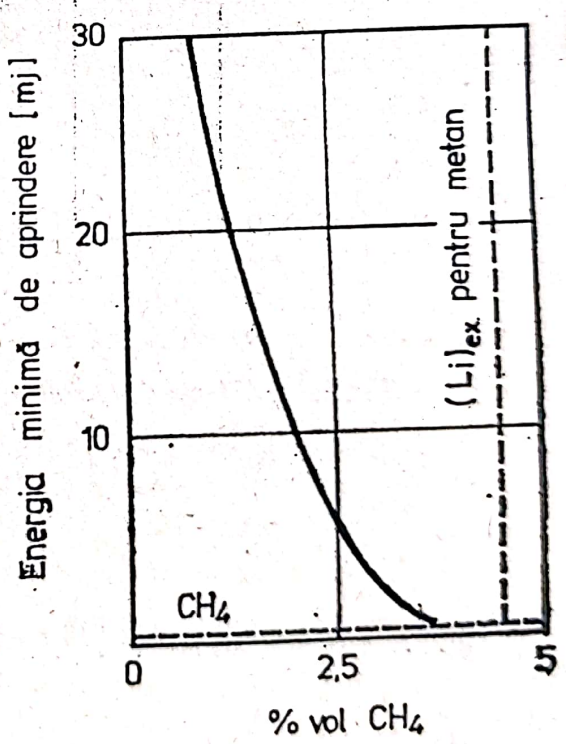


Fig. 2.16. Influența creșterii concentrației de metan în amestecul hibrid cu praf de cărbune, asupra energiei minime de aprindere (Franke, 1974).

aceste cazuri intervine și un al treilea factor, pe lîngă energia minimă și concentrația în gaz, durata scînteii de aprindere.

În fig. 2.16 este dată scăderea energiei minime de aprindere cu creșterea concentrației metanului în amestecul hibrid cu praf de cărbune. Determinarea exactă pe cale experimentală este necesară, mai ales că

Scanned with OKEN Scanner

energiile de aprindere care nu sînt în măsură să amorseze o explozie într-un amestec de pulbere cu aer, la adăugarea unui gaz combustibil, pot conduce ușor la explozie.

A treia particularitate a amestecurilor hibride este că gazele sau vaporii combustibili adăugați unor pulberi (amestecate cu aer) care, chiar cu o energie de aprindere puternică nu pot fi făcute să explodeze, pot deveni explozive [7]. Așa, de exemplu, pulberea de PVC cu diametrul particulelor de 100 microni, care chiar cu o energie de aprindere de 10 000 J nu poate fi făcută să explodeze, la adaosul de 1% vol. metan, nu numai că poate exploda dar presiunea maximă de explozie depășește 8 bari, iar violența exploziei aduce pulberea de PVC într-o clasă de explozie superioară.

În sfîrșit, o ultimă constatare a comportării amestecurilor hibride se referă la natura gazului de amestec. Experiențele efectuate cu hidrogen, metan, oxid de carbon, parafine saturate, olefine etc. arată că violența exploziei amestecului hibrid crește cu scăderea vitezei de ardere a gazului. Așa, de exemplu, metanul conferă o violență dublă amestecurilor hibride cu pulbere de PVC sau de polietilenă, comparativ cu hidrogenul.

Se menționează din nou caracterul orientativ al particularităților și constatărilor referitoare la amestecurile hibride. Ele sînt necesare mai ales pentru orientarea cercetărilor care trebuiesc efectuate asupra unor amestecuri hibride întîlnite în industrie și care trebuiesc prelucrate, pentru uscare, mărunțire, transport pneumatic sau mecanic etc., în condițiile în care se folosesc ca agenți gazoși, aerul, aerul cu conținut scăzut de oxigen, azotul ș.a. Problema se complică și mai mult dacă amestecul hibrid este format dintr-o pulbere și mai multe gaze sau vapori combustibili, ca de exemplu la uscarea alcoolului polivinilic (metanol, acetat de vinil monomer) sau a polivinil butiralului ori a cauciucului terpolimer (EPDM), bisfenolului ș.a. În aceste cazuri, există și soluții sigure, ca de exemplu folosirea în proces a gazului inert, dar acestea sînt scumpe și complică instalațiile.

În toate aceste cazuri, este necesar să se știe că:

— pulberile și gazele în amestec cu aerul, dacă nu au concentrația de explozie, în amestec hibrid pot exploda (ec. 2.20);

— violența exploziei amestecurilor hibride, crește cu concentrația în gaz;

— energia minimă de aprindere scade cu creșterea concentrației în gaz, din amestecul hibrid;

— unele gaze (mai ales cele cu viteză mică de ardere) măresc violența exploziei și presiunea maximă de explozie a amestecurilor hibride.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. **Freytag, H. H.** *Handbuch der Raumexplosionen*, Verlag Chemie, GmbH. Weinheim, Bergstr/1965.
2. **Glassman, Irvin,** *Combustion*, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1977.
3. **Lewis, B., von Elbe, G.** *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Academic Press Inc., Publishers, ed. II New-York, 1961.
4. **Palmer, N. K.** *Dust Explosions and Fires*, Chapman and Haal, London, 1973.
5. **Oppenheim, A. K.,** ș.a. 8th Symposium on Combustion, Williams and Wilkins, Baltimore, 1961.
6. **Bartknecht, W.** Sichere Arbeit (Fachzeitschrift für Sicherheitstechnik und Industrielle Medizin) Jahrgang 27, 1974, Nr. 1, pg. 1.
7. **Bartknecht, W.** *Explosionen*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
8. **Cârloganu, C.** *Introducere în ingineria reactoarelor chimice*, București, Ed. tehnică, 1980.
9. **Maisey, R. H.** Chemical and Process. Engng. Oct. 1965, p. 527.
10. Munke Conrad. Chemische Technik, 26 Jg. Heft 5, Mai 1974, p. 292.
11. **Kondratiev, N. V.** *Kinetica himiceskih gazovîh reactiv*, Izdateltsvo Academii nauk URSS, Moscova, 1958.
12. **Starkman, S. E.** *Combustion generated air pollution*, Plenum Press, New-York, London, 1971.
13. **Vervalin H. Charles,** *Fire Protection Manual*, Gulf Publishing Company, Book Division, Houston, Texas, 1973.
14. **Richard, E.** Cocks, Chem. Engng. Nov. 5, 1979, p. 94—101.

Scanned with OKEN Scanner

3.

Detonații

Propagarea flăcării în tuburi sau în recipienți arată că în anumite condiții, unda de combustie se poate transforma într-o undă de detonație, care are o viteză de deplasare, supersonică. Fenomenul de detonație, descoperit de Berthelot și Vieille și de Malhard și Le Châtellier, se poate produce de exemplu într-un tub cu diametrul constant (și mai mare decît diametrul de stingere) închis la un capăt, și umplut cu un amestec inflamabil. În anumite condiții, dacă se aprinde amestecul la capătul închis, unda de combustie, care se deplasează cu viteză mică se accelerează rapid într-o undă de detonație, a cărei viteză rămîne constantă pe toată lungimea tubului. Uneori se observă schimbări discontinui de viteză, de la propagare lentă a flăcării pînă la viteze de detonație.

Detonația odată amorsată, se propagă cu viteză constantă, indiferent de diametrul tubului, este puțin influențată de schimbările temperaturii sau presiunii inițiale a amestecului exploziv, sau de faptul că aprinderea amestecului din tub se face la capătul închis sau deschis, dar este dependentă de compoziția chimică a gazului și de concentrația sa în amestec [1].

În afara detonațiilor care se produc în țevi cu diametrul mai mare decît diametrul de stingere, se pot produce și „detonații sferice". Acestea se pot produce în rezervoare care au dimensiunile după cele trei axe de coordonate, aproximativ egale, amorsarea detonației făcîndu-se cu o scînteie electrică în mijlocul vasului, umplut cu un amestec exploziv cu anumită compoziție [3]. Propagarea undei de detonație se face în toate direcțiile, cu aceeași viteză liniară ca în tuburi. Experiențele au fost efectuate cu hidrocarburi amestecate cu aer sau oxigen, bazele teoretice fiind stabilite de Jouguet, Taylor și Zeldovici.

Scanned with OKEN Scanner

3.1. DESCRIEREA FENOMENULUI DE DETONAȚIE

Dacă un amestec de gaze sau pulbere cu aerul sau cu oxigenul se găsește în anumite raporturi care-l situează în „limitele de detonație", este aprins la capătul închis al unui tub (cu diametrul mai mare decît diametrul de stingere) se formează o undă de combustie, undă care se poate accelera și conduce la detonație. Pentru explicarea acestui fenomen, se poate imagina un mecanism pe baza undelor de șoc și de detonație.

Gazele de ardere produse printr-un proces normal al undei de combustie au un volum de 5—15 ori mai mare decît gazele nearse și acționează ca un piston de gaze arse. Acest piston împinge gazele nearse înainte spre flacără și prin comprimare le și încălzește. Fiecare undă mărind temperatura gazelor, mărește totodată și viteza lor de ardere. Aceste efecte cumulative, creează o turbulență în gazele nearse, care contribuie suplimentar la creșterea vitezei de ardere și la accelerarea undei de compresie. În acest fel, se produce un șoc care este destul de puternic ca să aprindă amestecul de gaze nearse. Zona de reacție din fața acestui șoc, împinge în față în mod continuu unda de compresie, care la rîndul său menține unda de șoc, rezultînd o undă de detonație, stabilă [1, 2, 14].

Diferența față de unda de combustie, în care menținerea arderii este datorată difuziunii, este că în mediul compresibil de gaz (sau gaz cu pulbere în suspensie) se formează o undă de șoc care se menține datorită energiei (căldurii degajate) reacției chimice.

Transformarea undei de combustie în detonație are loc la o anumită distanță, z, de locul de aprindere a amestecului, de la capătul închis al tubului, numită distanța în inducție sau de predetonație. Timpul necesar transformării undei de combustie în detonație, τ_i, se numește *perioada de inducție*. Ambele valori, z și τ_i, la care se adaugă diametrul tubului, D, constituie mărimi caracteristice pentru un amestec detonabil.

În tabelul 3.1 este dată influența diametrului tubului, asupra distanței z de predetonație, pentru unele amestecuri, ținînd seama și de presiunea și temperatura de lucru [14, 15].

Timpul de inducție poate fi calculat și cu ajutorul unui calculator electronic, pentru anumite amestecuri combustibile și comparat cu datele experimentale, cu care se găsește într-o bună corespondență. Astfel, comparînd datele experimentale obținute de Burcat* cu cele calculate pe calculator, pentru amestecurile de propan cu oxigen și argon, la temperaturi de 1250—1700 K și presiuni de 2—15 bar,

* Burcat, A., Lifshitz, A., Scheller, K., and Skinner, G. B., Thirteenth Symposium (International) on Combustion, p. 745, The Combustion Institute, Pitsburg, 1971.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.1

Influența diametrului tubului, presiunii și temperaturii asupra distanței de inducție (z)

Amestecul	D, cm	p, bari	T, °C	z, cm
$CS_2 + 3O_2$	6,5—7	1	20	48
	16	1	20	52
	24	1	20	58
	34	1	20	84
	43	1	20	105
	54	1	20	131
$H_2 + 0{,}5O_2$	25	1	20	70
	25	2	20	60
	25	3	20	52
	25	4	20	44
	25	5	20	35
	25	6	20	20

pentru rapoarte de echivalență de 0,5—2,0, s-a găsit că τ_i poate fi aproximat funcție de temperatura inițială T_0 și concentrația reactanților combustibil (în moli/cm³) cu expresia:

$$\tau_i = 4{,}4 \cdot 10^{-14} \exp\,(21240/T_0)\,(C_3H_8)^{0{,}57} \cdot (O_2)^{-1{,}22}\ [s].$$

În calculele efectuate, τ_i a fost definit ca timpul care corespunde la viteza de reacție maximă a CO cu atomii de oxigen.

Timpul de inducție mai corespunde și cu durata atingerii creșterii maxime a temperaturii ori a presiunii *. Ambele variante, dau rezultate echivalente pe calculator.

3.2. LIMITELE DE DETONAȚIE

Întocmai ca la limitele de inflamabilitate, în interiorul cărora un amestec poate fi aprins și arde cu flacără stabilă, și la detonații există anumite limite, L_{id} și L_{sd}, în interiorul cărora amestecurile pot fi făcute să detoneze. În tabelul 3.2 se dau limitele de detonație ale unor amestecuri de combustibili cu aerul sau cu oxigenul [6]. Așa cum se poate observa, aceste limite de detonație se găsesc în interiorul limitelor de inflamabilitate.

* Westerbrook, K. Charles-Chemical Kinetic Factors în Gaseous Detonations. In „The Proceedings of the American Ghem. Soc. Symp. on Chemistry of Combustion, SEATLE, WASHINGTON, MARCH 1983.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.2

Limite de detonație [6]

Nr. crt.	Amestecul	Limita inferioară	Limita superioară
		% vol. de combustibil	
1	H_2-O_2	15 (16,3)	90 (92,3)
2	H_2—aer	18,3 (15,8)	59 (59,7)
3	$CO-O_2$ — umed	38	90
4	$CO-O_2$ — bine uscat	—	83
5	$(CO+H_2)-O_2$	17,2	91
6	$(CO+H_2)$ — aer	19	59
7	NH_3-O_2	25,4	75
8	$C_3H_8-O_2$	3,2	37
9	$iC_4H_{10}-O_2$	2,8	31
10	$C_2H_2-O_2$	3,5	92
11	C_2H_2 — aer	4,2	50
12	$C_4H_{10}O-O_2$	2,6	40
13	$C_4H_{10}O$ — aer	2,8	4,5

Notă: în paranteze sînt valorile determinate prin calcul.

O serie de factori pot influența limitele de detonație, mărind sau micșorînd domeniul de detonabilitate, pînă la împiedicarea producerii lui.

În privința energiei de amorsare, ea are un anumit rol în mărirea domeniului de detonabilitate, cu creșterea ei în anumite limite. Cu toate că unele amestecuri au nevoie de o energie de amorsare a detonației, de cîțiva milijouli, totuși, pentru a exclude această influență la determinarea limitelor, se ia o energie de amorsare de cca 10 000 jouli; în acest fel, această influență poate fi exclusă.

Chiar dacă un amestec este detonabil, așa cum s-a arătat în cap. 3.1, distanța de amorsare este influențată de o serie de factori, mai ales de temperatura inițială, presiune, diametrul tubului ș.a.

Cu cît temperatura inițială a amestecului detonabil este mai ridicată, distanța z se mărește. Pentru amestecurile stoechiometrice de H_2 și O_2 ca și de CH_4 și O_2, distanța de inducție crește de la 60 la 100 cm în intervalul de temperatură de la 20°C la 360°C. Rezultatul nu este surprinzător, deoarece presiunea s-a menținut constantă în acest interval, iar densitatea amestecului a scăzut. Dacă se procedează invers, crescînd densitâtea prin mărirea presiunii inițiale a amestecului detonabil, distanța z scade, așa cum se observă și din tabelul 3.3, pentru amestecul stoechiometric $2H_2 + O_2$, în tub de 25 mm diametru (Lafitte și Dumanois, 1926).

Distanța de amorsare a detonației este diferită în tuburile deschise față de cele închise și depinde și de distanța punctului de amorsare față de capătul tubului (închis sau deschis).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.3

Distanța dintre locul de amorsare al undei de combustie și transformarea în detonație a amestecului stoechiometric $2H_2 + O_2$, la diverse presiuni, în tub cu diametrul de 25 mm

Presiunea inițială a amestecului, bar	Distanța, cm
1	70
2	60
3	52
4	44
5	35
6	30
6,5	27

În 1959, B e l l e s [13] a stabilit o interesantă metodă pentru calculul limitelor de detonație, în sistemul H_2—O_2. Mai întîi se definesc condițiile cinetice pentru explozii în lanțuri ramificate, în funcție de temperatura, presiune și compoziția amestecului. Se folosesc ecuațiile pentru unda de șoc standard, pentru a exprima temperatura și presiunea gazelor din unda de șoc a unui anumit amestec, înainte ca reacția să înceapă. Numărul lui Mach (M) se determină din viteza de detonație. Aceste rezultate se combină apoi cu condițiile de explozie, în funcție de M și de compoziția amestecului, pentru a determina intensitatea critică a șocului, necesară exploziei.

Se examinează apoi amestecul pentru a vedea dacă are capabilitatea de a susține intensitatea necesară șocului pentru explozie. Unele amestecuri nu au această capacitate, și acestea definesc limitele. În tabelul 3.2 au fost date în paranteze rezultatele obținute prin calcul, comparativ cu cele determinate experimental, pentru limitele de detonație ale sistemului H_2—O_2 și H_2—aer, iar în fig. 3.1 și 3.2 sînt date limitele de detonație ale amestecurilor ternare de $H_2/O_2/N_2$ și $C_2H_6/O_2/N_2$ la presiune normală [3].

Limitele de „detonație" sferică depind mult de modul și puterea sursei de aprindere. În general, limitele de detonație sferică sînt mai înguste decît cele ale detonației „liniare", care se produce în conducte. Dacă se produce o aprindere cu o sursă electrică puternică, sau se face o aprindere cu o substanță explozivă solidă, capabilă să producă de la început o undă de șoc mare, atunci se obțin limite de detonație apropiate de cele liniare. Deoarece volumul în care are loc detonația sferică este mare, creșterea presiunii influențează, de asemenea, limitele de detonație [3].

Scanned with OKEN Scanner

Un amestec de H_2 — aer, în raport stoechiometric, poate fi adus la starea de detonație sferică numai cu 2 g Pentolit (TNT + tetranitrat de pentaeritrită), și cu aceeași sursă de aprindere, limitele de detonație sferică ale amestecului H_2—O_2 se situează între 30—85% molare de H_2.

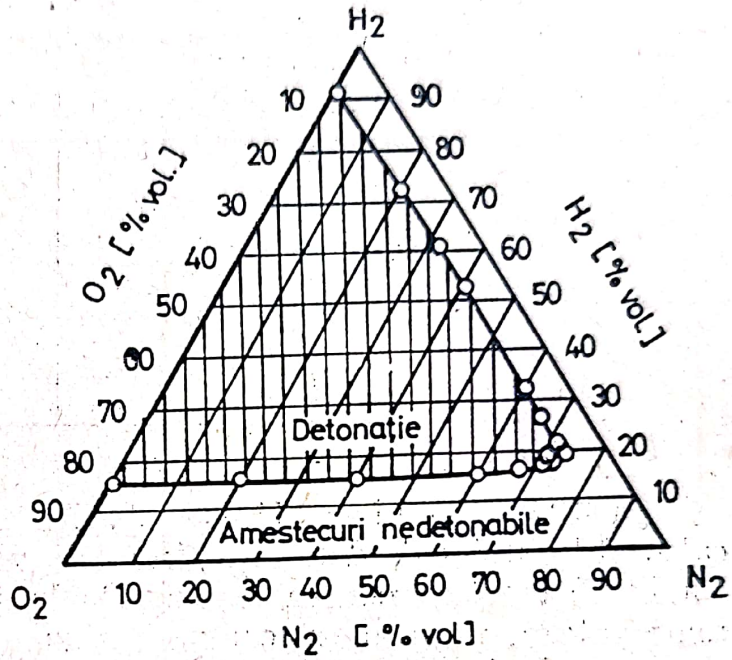


Fig. 3.1. Limitele de detonație ale amestecului $H_2/O_2/N_2$, la presiune atmosferică.

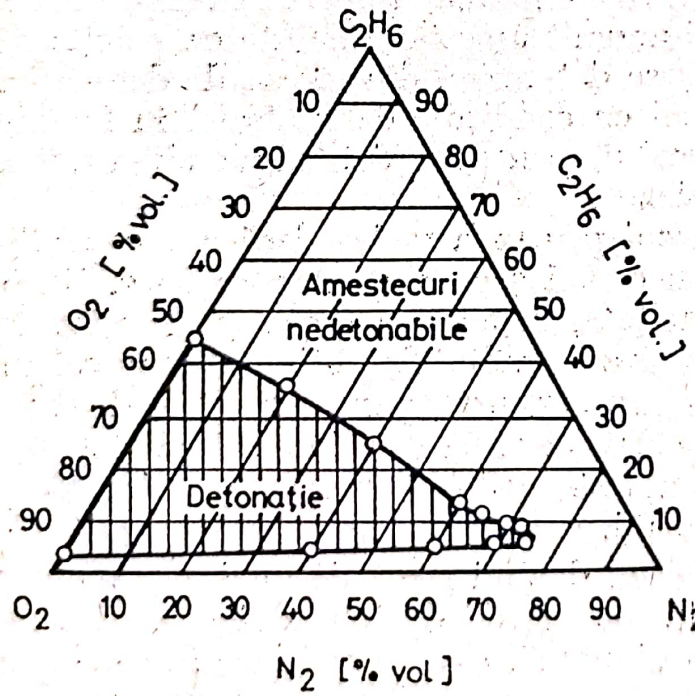


Fig. 3.2. Limitele de detonație ale amestecurilor $C_2H_6/O_2/N_2$ la presiunea atmosferică.

Pentru a aduce în stare de detonație rapidă 1—15 l amestec stoechiometric de H_2 și O_2 la presiune normală, într-o bombă sferică, este nevoie de o scînteie electrică cu energia de 88 J, iar cu un amestec detonant solid, numai 13 J. La 0,25 bari, amestecul $CH_4 + 3O_2$ are valorile corespunzătoare de 66 și 8,7 J [3].

Scanned with OKEN Scanner

Pentru determinarea domeniilor de detonație ale diverselor amestecuri ternare, în bombe sferice, se folosesc pentru amorsare țevi cilindrice, cu diametrul de 28 mm, care au la un capăt o formă de trompetă, cu diametrul mare al pîlniei, de 120 mm, în care se produc detonații liniare.

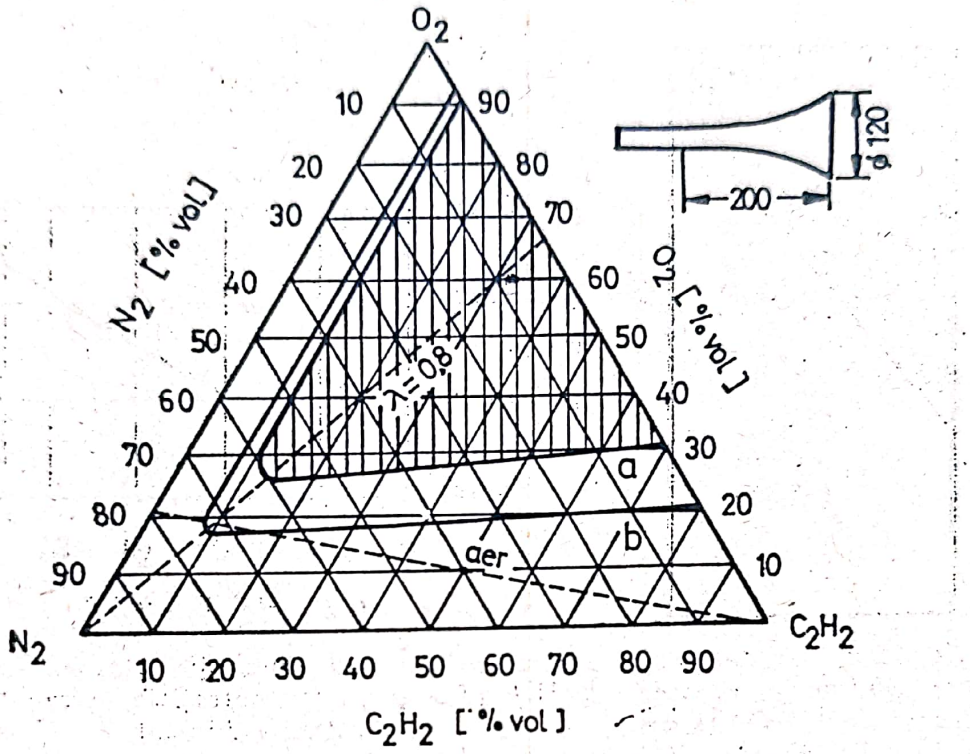


Fig. 3.3. Domeniul de detonație al amestecului $C_2H_2/O_2/N_2$ într-un vas de 350 l. Amorsarea detonației s-a făcut prin „detonație liniară" a aceluiași amestec în tub cu diametrul de 28 mm, lărgit sub formă de pîlnie la 120 mm:

$\lambda = \frac{\%\ \text{combustibil}}{\%\ \text{stoechiometric de combustibil}} = 1$, iar diametrul minim pentru propagarea detonației ($Ø_{critic} = 28$ mm).

În fig. 3.3 sînt date limitele de detonație ale amestecurilor $C_2H_2/O_2/N_2$ în bombe de 350 l prin aprindere cu detonație liniară, după determinările lui Zeldovici, Kogarko și Simonov [16]. În cazul diametrului critic (de stingere) de 28 mm, $\lambda = 1$ (λ = % combustibil în amestec/% combustibil la compoziție stoechiometrică).

3.3. VITEZA DE DETONAȚIE

Așa cum s-a arătat mai înainte, viteza de propagare a undei de detonație este mult superioară vitezei sunetului. Dacă într-un tub transparent în care se produce o detonație se face o fotografie dintr-o

poziție perpendiculară pe axul tubului, se obține imaginea din fig. 3.4. Cunoscînd viteza de derulare a filmului și raportul fotografiilor, se poate calcula viteza de detonație, w_D. Ca și la limitele de detonație, se pot determina vitezele de detonație liniare și sferice.

Măsurarea vitezei de detonație se face mai ales prin fotografiere. Fotografierea directă a flăcării nu ridică probleme deosebite, cu excepția

Fig. 3.4. Fotografia unei detonații în tub transparent. Viteza de detonație 2470 m/s [3].

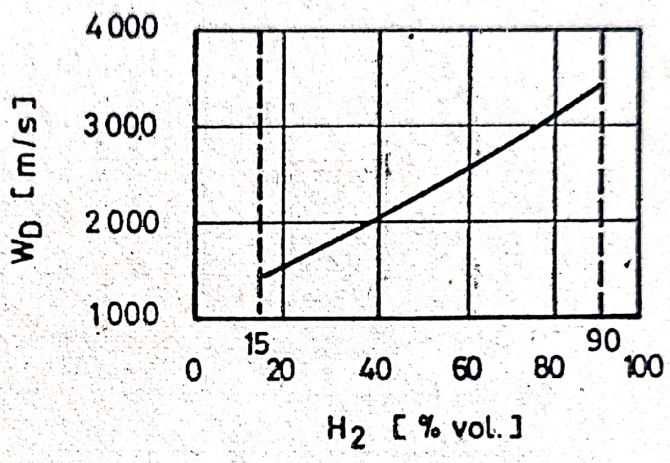


Fig. 3.5. Viteza de detonație a amestecurilor de H_2/O_2 funcție de concentrația hidrogenului în amestecul detonabil.

poate a luminozității, care nu este întotdeauna suficientă la timpi de expunere foarte scurți. Așa, de exemplu, este cazul unor flăcări de hidrogen, cu temperatură scăzută.

De asemenea, este posibilă măsurarea prin fotografiere a vitezei de curgere a gazului, cu ajutorul unor particule de trasori. Prin folosirea luminii stroboscopice, particulele de trasori apar pe fotografie ca linii întrerupte, lungimea întreruperii fiind măsura vitezei particulei.

Diferențele de densitate, datorate diferențelor de temperatură și într-o măsură mai mică din cauza diferențelor de compoziție a gazelor, ajută la observarea flăcării prin trei metode fotografice [1, 4]: *metoda Töppler sau Schlieren, metoda Dvòrak sau a umbrei și metoda interferometrică.*

Cele mai mari influențe asupra vitezei de detonație o au compoziția amestecului detonabil și natura combustibilului. Aceasta înseamnă de fapt că, în interiorul limitelor de detonație, în tuburi cu același diametru, viteza de detonație poate avea diverse valori, pentru același combustibil, corespunzător concentrației sale în amestec. În fig. 3.5 sînt date vite-

zele de detonație ale amestecurilor de hidrogen cu oxigen, determinate în tuburi cu diametrul de 10 mm (Schüller), 13,9 mm (Morrison) 14 mm (Breton, Dixon).

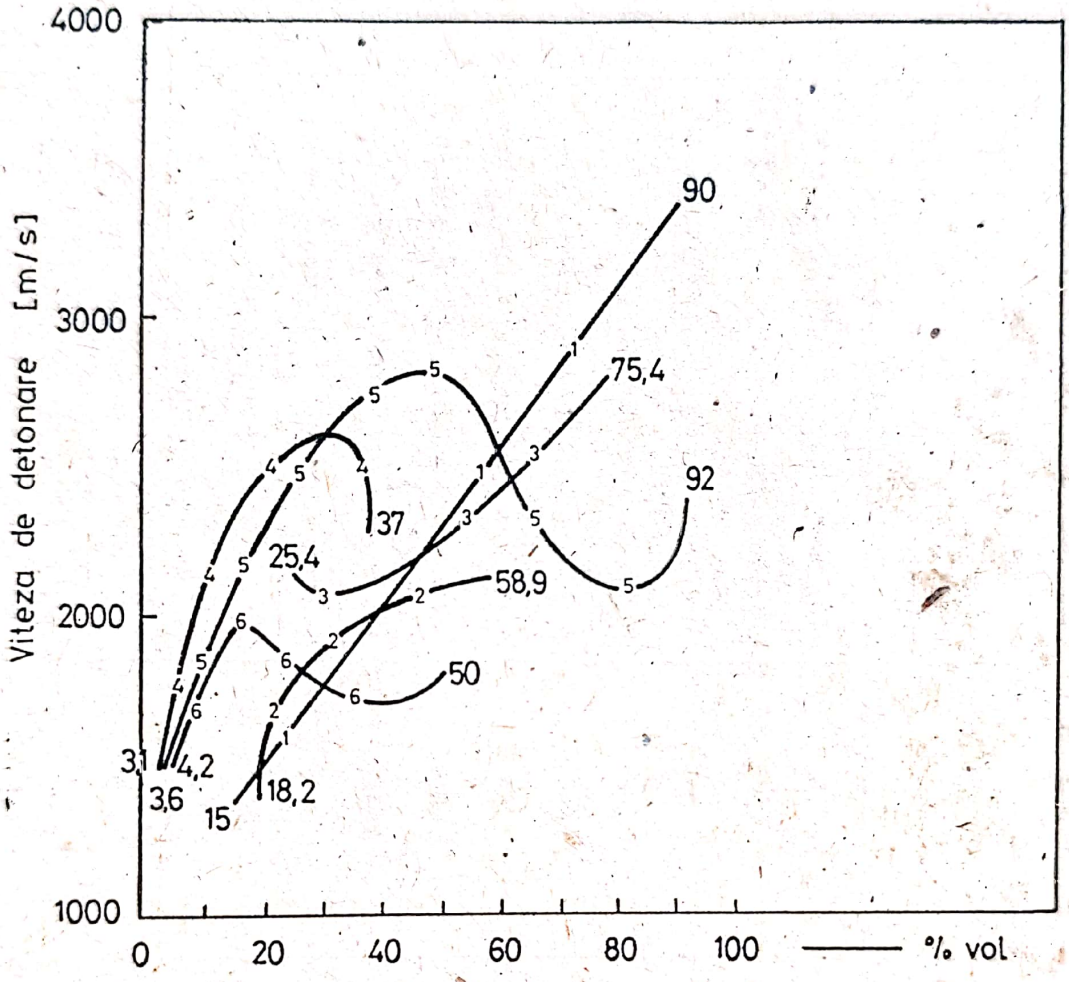


Fig. 3.6. Vitezele de detonație ale unor amestecuri:

1 — amestecuri de hidrogen cu oxigen (Breton); *2* — hidrogen-aer; *3* — amoniac-oxigen; *4* — propan-oxigen; *5* — acetilenă-oxigen; *6* — acetilenă-aer.
În extremitățile curbelor, limitele inferioare și superioare de detonație.

Variația vitezei de detonație cu compoziția este ilustrată și în fig. 3.6 pentru diverse amestecuri [1, 3, 6, 7], iar în tabelul 3.4 se dau vitezele de detonație w_D ale diverselor amestecuri detonabile, determinate experimental, pentru diverse condiții de lucru. În tabel se mai găsesc și o serie de factori care influențează viteza de detonație, ca de exemplu: diametrul tubului, temperatura, presiunea, umiditatea, diluarea cu inerte etc.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.4

Vitezele de detonație ale diverselor amestecuri

Nr. crt.	Amestecul detonant	Viteza de detonație, w_D, m/s	Condițiile de lucru: temperatură, presiune, compoziție, umiditate	Sursa de literatură sau autorul determinării
1	2	3	4	5
1	$CH_4 + O_2$	2528	presiunea atmosferică, temperatura ambiantă	[6]
2	$CH_4 + 1{,}5O_2$	2870(2470)	presiunea atmosferică, temperatura ambiantă	[3]/[1]
3	$CH_4 + 2O_2$	2146	presiunea atmosferică, temperatura ambiantă	[6]
4	$CH_4 + 4O_2$	1963	presiunea atmosferică, temperatura ambiantă	Dixon H.B.
5	$CH_4 + 1{,}5O_2 + 2{,}5N_2$	1880	presiunea atmosferică, temperatura ambiantă	[6]
6	$C_2H_6 + 3{,}5O_2$	2363	presiunea atmosferică, temperatura ambiantă	[6, 7]
7	$C_2H_4 + 3O_2$	2209	presiunea atmosferică, temperatura ambiantă	[6, 7]
8	$C_2H_4 + 2O_2 + 8N_2$	1734	presiunea atmosferică, temperatura ambiantă	[6, 7]
9	$C_2H_4 + 2O_2$	2581	la 10°C presiunea atmosferică	[6, 7]
10	$C_2H_4 + 2O_2$	2538	la 100°C presiunea atmosferică	[6, 7]
11	$C_2H_2 + 1{,}5\ O_2$	2716	presiunea atmosferică, temperatura ambiantă	[6, 7]
12	$C_2H_2 + 15O_2 + N_2$	2414	presiunea atmosferică, temperatura ambiantă	[6,7]
13	C_2H_2(de 98% conc.) singură	1050	la $p = 5$ bari	M. Berthelot și Le Chatellier
14	idem	1100	la $p = 10$ bari	
15	idem	1280	la $p = 12$ bari	Le Chatellier
16	idem	1320	la $p = 15$ bari	Le Chatellier
17	idem	1500	la $p = 20$ bari	Le Chatellier
18	idem	1600	la $p = 30$ bari	Le Chatellier

Scanned with OKEN Scanner

14	$C_2H_2 + O_2$	2961	presiune atmosferică, temperatură ambiantă	[7]
15	$C_2H_2 + 2,5O_2$	2391	presiune atmosferică, temperatură ambiantă	[7]
16	$C_2N_2 + O_2$	2728	presiune atmosferică temperatură ambiantă	[7]
17	$C_2N_2 + 2O_2$	2321	presiune atmosferică, temperatură ambiantă	[7]
18	$C_2N_2 + 3O_2$	2110	presiune atmosferică, temperatură ambiantă	[7]
19	$C_2N_2 + 2H_2O$	2454	presiune atmosferică, temperatură ambiantă	Dixon H.B.
20	$C_2N_2 + 2NO$	2760	presiune atmosferică, temperatură ambiantă	Dixon H.B.
21	$0,499\ C_2N_2 + 0,5O_2$	2768	presiune atmosferică, temperatură ambiantă	[3]
22	$C_3H_8 + 3O_2$	2600	presiune atmosferică, temperatură ambiantă	[6]
23	$C_3H_8 + 6O_2$	2280	presiune atmosferică temperatură ambiantă	[6]
24	$iC_4H_{10} + 4O_2$	2613	presiune atmosferică, temperatură ambiantă	[6]
25	$iC_4H_{10} + 8O_2$	2270	presiune atmosferică, temperatură ambiantă	[6]
26	$C_5H_{12} + 8O_2$	2371	presiune atmosferică, temperatură ambiantă	[6]
27	$C_5H_{12} + 8O_2 + 24N_2$	1680	presiune atmosferică, temperatură ambiantă	[6]
28	$C_6H_6 + 7,5O_2$	2206	presiune atmosferică, temperatură ambiantă	[6]
29	$C_6H_6 + 22,5O_2$	1658	presiune atmosferică, temperatură ambiantă	[6]
30	$C_2H_5OH + 3O_2$	2356	presiune atmosferică, temperatură ambiantă	[6]
31	$C_2H_5OH + 3O_2 + 12N_2$	1690	presiune atmosferică, temperatură ambiantă	[6]
32	$CS_2 + O_2$	1800	presiune atmosferică, temperatură ambiantă	Le Chatellier

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.4 (continuare)

1	2	3	4	5
33	$2CO + O_2$	1760	presiune atmosferică, temperatură ambiantă	[7]
	idem	1264	uscat cu H_2SO_4 și P_2O_5; 760 mm Hg	Dixon
	idem	1305	uscat cu H_2SO_4; 760 mm Hg	Dixon
	idem	1676	cu 1,2% apă; 760 mm Hg; 10°C	Dixon
	idem	1576	2,3% apă; 400 mm Hg; 20°C	Dixon
	idem	1703	2,3% apă; 760 mm Hg; 20°C	Dixon
	idem	1737	2,3% apă; 1100 mm Hg; 20°C	Dixon
	idem	1713	3,7% apă; 760 mm Hg; 28°C	Dixon
	idem	1616	5,6% apă; 400 mm Hg; 35°C	Dixon
	idem	1738	5,6% apă; 760 mm Hg; 35°C	Dixon
	idem	1782	5,6% apă; 1100 mm Hg; 35°C	Dixon
	idem	1570	9,5% apă, 400 mm Hg; 45°C	Dixon
	idem	1693	9,5% apă; 760 mm Hg; 45°C	Dixon
	idem	1742	9,5% apă; 1100 mm Hg; 45°C	Dixon
	idem	1666	15,6% apă; 760 mm Hg; 55°C	Dixon
	idem	1526	24,9% apă; 760 mm Hg; 65°C	Dixon
	idem	1286	38,4% apă; 760 mm Hg; 75°C	Dixon
34	O_3	1878	temperatură și presiune ambiantă	[3]
35	$3O_3 + O_2$	1822	temperatură și presiune ambiantă	Streng
36	$O_3 + O_2$	1833	temperatura și presiunea ambiantă	Streng
37	$2H_2 + O_2$	2821/2627	temperatura = 10°C, presiunea = 200 mm Hg	[1] și Dixon
	idem	2705	temperatura = 10°C, presiunea = 300 mm Hg	
	idem	2775	temperatura = 10°C, presiunea = 500 mm Hg	
	idem	2821	temperatura = 10°C presiunea = 760 mm Hg	
	idem	2856	temperatura = 10°C presiunea = 1100 mm Hg	
	idem	2872	temperatura = 10°C presiunea = 1500 mm Hg	
	idem	2697	temperatura = 100°C, presiunea = 390 mm Hg	

Scanned with OKEN Scanner

	idem	2738	temperatura = 100°C, presiunea = 500 mm Hg	
	idem	2790	temperatura = 100°C, presiunea = 760 mm Hg	
	idem	2828	temperatura = 100°C, presiunea = 1000 mm Hg	
	idem	2842	temperatura = 100°C, presiunea = 1450 mm Hg	
38	$(2H_2 + O_2) + 2H_2$	2628	temperatura și presiunea ambiantă	Campbel
	$(2H_2 + O_2) + 4H_2$	3527	temperatura și presiunea ambiantă	(J. Chem.Soc. 2483, 192)
	$(2H_2 + O_2) + 6H_2$	3532	temperatura și presiunea ambiantă	(J. Chem.Soc. 2483, 192)
	$(2H_2 + O_2) + O_2$	2328	temperatura și presiunea ambiantă	(J. Chem. Soc. 2483, 192)
	$(2H_2 + O_2) + 3O_2$	1927	temperatura și presiunea ambiantă	(J. Chem. Soc. 2483, 192)
	$(2H_2 + O_2) + 5O_2$	1707	temperatura și presiunea ambiantă	(J. Chem. Soc. 2483, 192)
	$(2H_2 + O_2) + 2N_2$	2626	temperatura și presiunea ambiantă	(J. Chem. Soc. 2483, 1922)
	$(2H_2 + O_2) + 3N_2$	2055	temperatura și presiunea ambiantă	„
	$(2H_2 + O_2) + 5N_2$	1815	temperatura și presiunea ambiantă	„
			temperatura și presiunea ambiantă	
39	$2H_2 + O_2$	2821	$D_T = 9$ mm	„
	$2H_2 + O_2$	2828	$D_T = 15$ mm	„
40	$2H_2 + 4O_2$	1927	$D_T = 9$ mm	„
	$2H_2 + 4O_2$	1921	$D_T = 12,7$ mm	„
41	$2H_2 + O_2 + 3N_2$	2055	$D_T = 9$ mm	„
	$2H_2 + O_2 + 3N_2$	2089	$D_T = 15$ mm	„
42	$H_2 + Cl_2$	1729	Temperatura și presiunea ambiantă	[3]
43	$2H_2 + Cl_2$	1849		[3]
44	$3H_2 + Cl_2$	1855		[3]
45	$H_2 + N_2O$	2305		[3]
46	$2H_2 + N_2O$	2545		[3]
47	$3H_2 + N_2O$	2705		[3]
48	$3,5\ H_3 + N_2O$	2732		[3]
49	$H_2 + N_2O + N_2$	1991		[3]
50	aer cu 18,2% H_2	1450		Breton
51	aer cu 58,9% H_2	2100		Bretom

Scanned with OKEN Scanner

3.4. TEORIA UNDELOR DE ȘOC ȘI DE DETONAȚIE

Această teorie, fundamentată de Chapmann, Jouguet și Becker, cuprinde două faze: formarea undei de șoc într-un mediu gazos compresibil și susținerea ei pe baza energiei produsă de reacția chimică exotermă. Cu alte cuvinte, unda de detonație este în realitate o undă de șoc urmată de aproape de o undă de combustie. Pe baza lucrărilor mai recente ale lui Doering, Neuman și Zeldovici, reiese că detonația constă dintr-o autoaprindere produsă fără întrerupere în spatele undei de șoc, întreținută ea însăși prin energia de combustie. Din această cauză, teoria undei de detonație va fi precedată de cîteva noțiuni despre undele de șoc [14].

3.4.1. Undele de șoc în tuburi

Undele de șoc sînt caracterizate prin gradienți foarte ridicați de temperatură, presiune și densitate, într-o zonă care separă două stări stabile din punct de vedere aero și termodinamic.

Din această cauză, un volum de gaz, măturat de o undă de șoc trece ireversibil dintr-o stare în alta. Grosimea undei în care se desfășoară procesele este așa de mică, încît poate fi asimilată cu o discontinuitate, în urma căreia, presiunea, temperatura, energia, densitatea și entropia suferă variații instantanee de la o stare la alta.

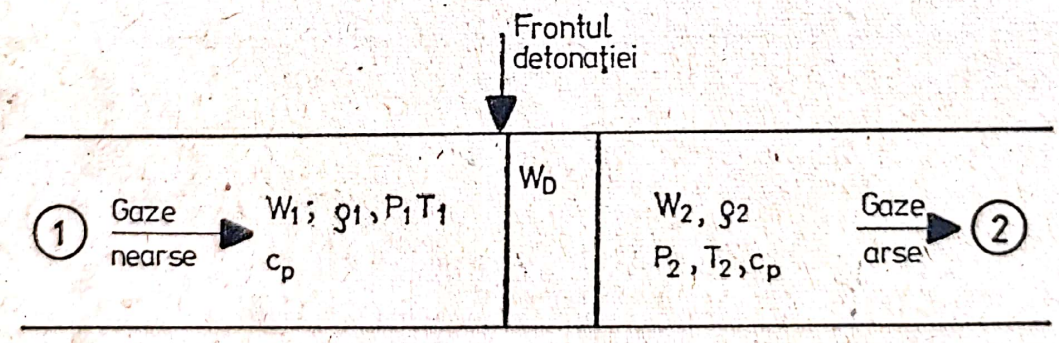


Fig. 3.7. Detonații într-un sistem de coordonate care se deplasează în „frontul detonației".

Becker [17], considerînd mediul gazos dintr-un tub închis la unul din capete, ca perfect, nevîscos și neconductor, a imaginat un model pentru formarea undei de șoc, ca în fig. 3.7. Dacă pistonului din tub *i* se imprimă o viteză mică, dw, acesta produce o ușoară undă de

Scanned with OKEN Scanner

compresie, care se deplasează de la stînga spre dreapta, cu viteza sunetului. În momentul b, frontul din dreapta al undei este neschimbat, pe cînd gazul cuprins între undă și piston este comprimat adiabatic cu valoarea dp, avînd viteza dw. Crescînd viteza gazului cu incrementul dw, se produce o nouă undă de compresie (c). Procedînd în continuare la creșterea vitezei cu dw, se atinge în final viteza, w.

Viteza gazului este mai mare în partea superioară, deoarece temperatura și viteza sunetului sînt mai mari în treapta de sus, și se ajunge ca în final să se realizeze profilele din stadiile e și f.

Cînd pistonul a atins viteza w, el trebuie să pună în mișcare întreaga masă de gaz, cu aceeași viteză w. Unda de șoc formează capătul acestei coloane de gaz, și o traversează cu o viteză constantă dar mai mare decît a coloanei, în fața ei. În acest mod, gazul ar intra cu viteza w_1 în planul 1 și ar părăsi acest plan, comprimat și cu o viteză w_2 mai mică decît w_1. Astfel, w va fi dat de relația:

$$w = w_1 - w_2 \tag{3.1}$$

Dacă pistonul ar fi oprit brusc din mișcarea sa, s-ar forma imediat după el o zonă de gaz rarefiată. Această zonă rarefiată s-ar deplasa urmărind unda de șoc, pînă cînd ar degenera într-o undă de sunet.

Pentru unda de șoc staționară, este necesar să se determine condițiile sale de temperatură și presiune și vitezele w_1 și w_2. Și unda de șoc, în care masa de gaz cu volumul v_1 și presiunea p_1, ajung după compresia adiabatică la p_2 și v_2, sînt valabile relațiile uzuale dintre presiune și temperatură.

Lucrul mecanic efectuat de piston va fi evident $p_2(v_1 - v_2)$, care va conduce la creșterea temperaturii gazului, respectiv la creșterea energiei sale interne cu ΔE, pe unitatea de masă, mai puțin energia sa cinetică $\frac{w^2}{2}$:

$$\Delta E = p_2(v_1 - v_2) - \frac{w^2}{2} \tag{3.2}$$

Dacă s-ar efectua o compresie lentă, cu un piston, astfel ca temperatura și presiunea gazului să fie uniforme în toată masa (cu excepția suprafeței pistonului, unde vor fi, evident, mai mari) creșterea energiei interne va fi $\int_{v_1}^{v_2} p\, dv$.

Se consideră un sistem de coordonate care se deplasează odată cu frontul undei. Deoarece procesul este staționar, masele, momentele și energiile care trec prin front și în spatele său, trebuie să fie egale.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru unitatea de masă și de suprafață de trecere, se obțin următoarele ecuații:

$$\frac{w_1}{v_1} = \frac{w_2}{v_2} \tag{3.3}$$

$$\frac{w_1^2}{v_1} + p_1 = \frac{w_2^2}{v_2} + p_2 \tag{3.4}$$

$$E_1 + \frac{w_1^2}{2} + p_1 v_1 = E_2 + \frac{w_2^2}{2} + p_2 v_2 \tag{3.5}$$

Creșterea presiunii în unda de șoc opune rezistență la curgere. În aceste condiții, o parte din energia internă se pierde ireversibil în căldură. Ecuația 3.5 nu este valabilă pentru schimbări presiune-volum reversibile.

Înlocuind valorile lui w_1^2 și w_2^2 din ecuațiile 3.3 și 3.4 în ecuația 3.5. se obține:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = \frac{1}{2}(p_1 + p_2)(v_1 - v_2) \tag{3.6}$$

Aceasta este *ecuația Hugoniot* care pentru acest tip de compresie, înlocuiește integrala $\int_{v_2}^{v_1} p\,dv$, pentru compresie izentropică (ec. 3.26). Se vede că pentru un gaz perfect, pentru aceeași schimbare de volum, ecuația (3.6) dă valori mai mari pentru ΔE și conduce totodată la temperaturi mai ridicate. Există explicații pentru aceste diferențe, bazate pe energia necesară mișcării pistonului în zona vitezelor sunetului.

Din ecuațiile (3.1), (3.3) și (3.4) viteza de propagare a undei de șoc, w_s, într-un gaz, este:

$$w_s = w_1 = v_1\left(\sqrt{\frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2}}\right) \tag{3.7}$$

iar viteza w, în spatele undei de șoc, considerată și ca viteză a moleculelor, este:

$$w = w_1 - w_2 = (v_1 - v_2)\sqrt{\frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2}} \tag{3.8}$$

Ținînd seama de ecuația gazelor perfecte, ($pv = nRT$) și de ecuația energiei:

$$\Delta E = \bar{c}_v(T_2 - T_1) \tag{3.9}$$

$\bar{c}_v$ fiind căldura specifică medie la volum constant, iar T_1 și T_2 temperaturile înainte și după trecerea prin frontul undei, B e c k e r a calculat

viteza medie de șoc, w_s, viteza în spatele undei de șoc, w, temperatura adiabatică de compresie și în unda de șoc, T_2 pentru diverse rapoarte p_2/p_1 și v_1/v_2, din care se găsesc extrase în tabelul 3.5 cîteva date, pentru unde de șoc în aer cu $T_1 = 293$ K.

Tabelul 3.5

Undele de șoc în aer pentru diverse viteze de curgere, la temperatura inițială $T_1 = 293$ K

$\frac{p_2}{p_1}$	$\frac{v_1}{v_2}$	w, m/s	w_s, m/s	T_2, K în unda de șoc	T_2, K la compresie adiabatică
2	1,63	175	452	336	330
5	2,84	452	698	482	426
10	3,88	725	978	705	515
50	6,04	1795	2150	2260	794
100	7,06	2590	3020	3860	950
1000	14,3	8560	9210	19100	1710
2000	18,8	12210	12900	29000	2070

Se observă că viteza undei de șoc, w_s este mai mare decît viteza moleculelor (viteza în spatele undei) w, și marea diferență dintre temperatura undei de șoc, în comparație cu temperatura obținută prin compresie adiabatică. De asemenea, valorile obținute prin calcule la viteze ridicate, nu par să fie reale.

3.4.2. Unda de detonație în tuburi

Dacă o undă de șoc trece printr-un tub umplut cu un amestec detonabil, atunci în acestă undă se produce și o reacție chimică, care o susține, prin căldura degajată.

În tubul reprezentat în fig. 3.7, gazele nearse curg de la stînga la dreapta cu viteza w_1 și părăsesc tubul, mai comprimate, cu o viteză mai mică, w_2, viteza de detonație w_D fiind dată de diferența lor:

$$w_D = w_1 - w_2 \tag{3.10}$$

Păstrînd indicele 1 pentru condițiile de stare ale gazelor nearse și 2 pentru cele arse și notînd cu ρ densitatea, cu p, presiunea, cu c_p căldura specifică și cu T, temperatura absolută, se pot scrie cel puțin

Scanned with OKEN Scanner

cinci ecuații generale de conservare de masă, de moment, de energie și două de stare, după cum urmează [1, 2, 3]:

$$\rho_1 w_1 = \rho_2 w_2 \tag{3.11}$$

$$p_1 + \rho_1 w_1 = p_2 + \rho_2 w_2 \tag{3.12}$$

$$c_{p_1} T_1 + \frac{w_1^2}{2} + q = c_{p_2} T_2 + \frac{w_2^2}{2} \tag{3.13}$$

$$p_1 = \rho_1 R T_1 \tag{3.14}$$

$$p_2 = \rho_2 R T_2 \tag{3.15}$$

în care q reprezintă căldura rezultată din ardere. Se mai face simplificarea: $c_{p_1} \sim c_{p_2} = c_p$.

În acesté patru ecuații (ecuațiile de stare 3.14 și 3.15 leagă variabilele cunoscute) se găsesc următoarele cinci necunoscute: w_1, w_2, ρ_2, p_2 și T_2. Pentru a determina toate aceste necunoscute, este necesar să se cunoască și alte date de exemplu căldura de reacție sau alte condiții de lucru necesare.

În cele ce urmează se prezintă o metodă [2, 3] pentru obținerea unei soluții unice, pentru aceste necunoscute, eliminînd celelalte soluții posibile.

Se calculează expresii unice pentru cele două viteze, legate prin ecuațiile (3.11), (3.12) și (3.13):

$$w_2 = (\rho_1/\rho_2)\, w_1 \tag{3.16}$$

Înlocuind în ecuația (3.12) se obține:

$$\rho_1 w_1 - (\rho_1^2/\rho_2^2)\, w_1^2 = p_2 - p_1 \tag{3.17}$$

Împărțind prin ρ_1^2 se obține:

$$w_1^2\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right) = \frac{p_2 - p_1}{\rho_1^2}; \quad w_1^2 = \frac{1}{\rho_1^2}\left[(p_2 - p_1)\Big/\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right)\right] \tag{3.18}$$

Dacă se notează cu $\varkappa$ raportul căldurilor specifice și cu M_1 numărul Mach, (care reprezintă viteza undei împărțită cu RT_1), pentru viteza sunetului c_1, se scrie:

$$c_1^2 = \varkappa R T_1 = \varkappa p_1 (1/\rho_1) \tag{3.19}$$

și:

$$\varkappa M_1^2 = \left(\frac{p_2}{p_1} - 1\right)\Big/\left[1 - \frac{(1/\rho_2)}{(1/\rho_1)}\right] \tag{3.20}$$

Scanned with OKEN Scanner

Înlocuind ecuația (3.18) în ecuația (3.11) se obține:

$$w_2^2 = \frac{1}{\rho_2^2}\left[(p_2 - p_1)\Big/\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right)\right] \tag{3.21}$$

și

$$\varkappa M_2^2 = \left(1 - \frac{p_1}{p_2}\right)\Big/\left[\frac{1/\rho_1}{1/\rho_2} - 1\right] \tag{3.22}$$

Dacă se pornește de la relațiile cunoscute:

$$\frac{c_p}{R} = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}, \quad c_p = R\,\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}$$

și se înlocuiesc în ecuația (3.13) se obține:

$$R\,\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\,T_1 + \frac{1}{2}w_1^2 + q = R\,\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\,T_2 + \frac{1}{2}\cdot w_2^2 \tag{3.23}$$

Din ecuația de stare, $RT = p/\rho$ și făcînd supoziția că în ecuația (3.23) c_p și $\varkappa$ sînt constante, se obține:

$$\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\left(\frac{p_2}{\rho_2} - \frac{p_1}{\rho_1}\right) - \frac{1}{2}(w_1^2 - w_2^2) = q \tag{3.24}$$

Din ecuațiile (3.18) și (3.22) se obține:

$$w_1^2 - w_2^2 = \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right)\left[\frac{p_2 - p_1}{\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}}\right] = \frac{\rho_2^2 - \rho_1^2}{\rho_1^2 \cdot \rho_2^2}\left[\frac{(p_2 - p_1)}{\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right)}\right] =$$

$$= \left(\frac{1}{\rho_1^2} - \frac{1}{\rho_2^2}\right)\left[\frac{(p_2 - p_1)}{\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right)}\right] = \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right)(p_2 - p_1) \tag{3.25}$$

Înlocuind în ecuația (3.24) se obține:

$$\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\left(\frac{p_2}{\rho_2} - \frac{p_1}{\rho_1}\right) - \frac{1}{2}(p_2 - p_1)\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right) = q \tag{3.26}$$

Această ecuație este denumită *ecuația Hugoniot*.

Ecuația Hugoniot poate fi scrisă și în termeni de entalpie, H sau în funcție de variația energiei interne, E, ca în (3.6) de mai înainte.

Ecuația (3.26) poate reprezenta grafic toate valorile posibile ale $1/\rho_2$ și p_2 pentru valori date ale lui $1/\rho_1$ și p_1, la o anumită valoare a

căldurii de reacție, q. Familiile de soluții se află în diagrama din fig. 3.8, în coordonatele p_2 și $1/\rho_2$. Punctul A de pe curbă, reprezintă condițiile inițiale, p_1 și $1/\rho_1$. Pentru fiecare valoare a lui q, corespunde o curbă de formă hiperbolică. Dacă din punctul A se duc tangente la hiperbolă, și perpendicularele la axele de coordonate, se obțin cinci regiuni, notate cu numere romane.

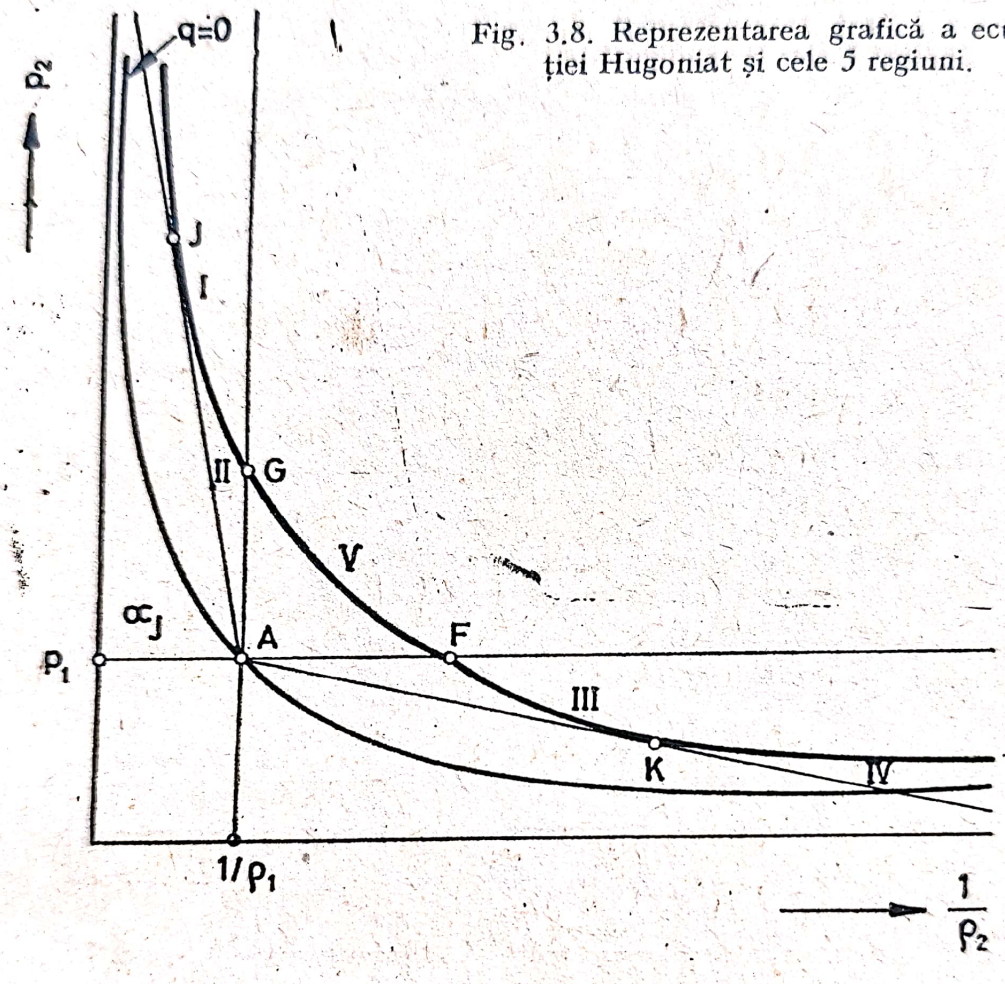


Fig. 3.8. Reprezentarea grafică a ecuației Hugoniat și cele 5 regiuni.

Diferența de presiune pentru condițiile finale se poate determina din ecuația Hugoniot (3.26), prin considerarea condițiilor în lungul verticalei prin $A(1/\rho = \text{constant})$:

$$\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\left(\frac{p_2 - p_1}{\rho}\right) - \left(\frac{p_2 - p_1}{\rho}\right) = q$$

$$\left[\left(\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\right) - 1\right]\left(\frac{p_2 - p_1}{\rho}\right) = q; \quad p_2 - p_1 = \rho(\varkappa - 1)\, q \qquad (3.27)$$

Din această ecuație, se observă că presiunea diferențială generată este proporțională cu căldura, q, degajată din reacția chimică. Dacă

$q = 0$, $p_2 = p_1$, și curba Hugoniot trece prin punctul A. Astfel, pentru fiecare valoare a lui q se obține o curbă Hugoniot.

Unghiul α_J din fig. 3.8, pe care-l face tangenta în J cu abscisa (sau cu paralela la aceasta prin p_1) definit ca:

$$\operatorname{tg} \alpha_J = (p_2 - p_1) \Big/ \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right) \tag{3.28}$$

sau

$$w_1 = \frac{1}{\rho_1} (\operatorname{tg} \alpha_J)^{1/2} \tag{3.29}$$

arată că orice valoare a sa, între J și G, desenînd drepte care trec prin A, conduc la valori pozitive și valoarea lui w_1 este reală. Între G și F, cînd $\alpha_J > 90°$, corespunzător zonei $\bar{V}$, nu se obțin valori reale ale vitezelor, datorită valorilor negative ale lui α_J.

Regiunile $\bar{I}\bar{I}\bar{I}$ și $\bar{I}\bar{V}$ dau valori mici ale vitezelor, intrînd în categoria deflagrațiilor. Într-adevăr, din ecuația (3.22) se observă că p_2 este ceva mai mic decît p_1 și numărătorul este negativ și mai mic decît 1. De asemenea, $\frac{1}{\rho_2}$ este mult mai mare decît $\frac{1}{\rho_1}$ și numitorul este un număr negativ, mai mare decît 1. În consecință, partea dreaptă a ecuației este mai mică decît 1, și, prin urmare, și $M < 1$, adică se obțin viteze subsonice ale undelor.

În zonele $\bar{I}$ și $\bar{I}\bar{I}$, $p_2 \gg p_1$, diferența raportului $\left(\frac{p_2}{p_1} - 1\right)$ fiind mult mai mare decît 1. În aceste regiuni, $\frac{1}{\rho_2}$ este întrucîtva mai mic decît $\frac{1}{\rho_1}$ (gazele de ardere sînt mai comprimate decît gazele nereacționate, și deci raportul lor este ceva mai mic decît 1. Partea dreaptă a ecuației (3.22) este mult mai mare decît 1 și cu siguranță, mai mare decît 1,4, cît este valoarea aproximativă a lui $\varkappa$. Deci numărul Mach, M^2 și M vor fi mai mari decît 1. Această zonă, dă valori supersonice ale vitezei, și este denumită *zona de detonație*.

Dacă se pune condiția ca în punctul J de pe curba Hugoniot viteza gazelor arse, $w_2 = c_2$, diversele regiuni se pot caracteriza în felul următor:

Regiunea I Detonație puternică, dacă $p_2 > p_1$;

Regiunea II Detonație slabă, dacă $p_2 < p_J$;

Regiunea III Deflagrație slabă, cînd $p_2 > p_K$, respectiv $\left(\frac{1}{\rho_2} < \frac{1}{\rho_1}\right)$;

Regiunea IV Deflagrație puternică dacă $p < p_K$; $\left(\frac{1}{\rho_2} > \frac{1}{\rho_1}\right)$.

Chapman, în 1889, a stabilit că tangenta în punctul J de pe curba Hugoniot, are aceeași pantă ca și adiabata, și anume:

$$\left[\frac{p_2 - p_1}{\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}}\right]_J = -\left[\left(\frac{\partial p_2}{\partial(1/\rho_2)}\right)_s\right]_J \tag{3.30}$$

Pentru un amestec exploziv, cu viteza inițială w_1 este posibil să se calculeze viteza de detonație. Din ecuația (3.29) înlocuind valoarea tangentei cu cele din ecuația 3.30 se obține:

$$w_1 = \left(\frac{1}{\rho_1}\right)\left[-\frac{dp_2}{d\left(\frac{1}{\rho_1}\right)}\right]_s^{1/2} \tag{3.31}$$

Din această ecuație se vede importanța deosebită pe care o are masa moleculară (care apare ca densitate în ecuație) a amestecului inițial, reflectată în masa moleculară a produselor de ardere.

Pornind de la această ecuație, prin calcule destul de complexe, se poate determina viteza de detonație a unui amestec detonabil, ale căror valori, pentru anumite amestecuri, comparativ cu determinările experimentale, sînt date în tabelul 3.6.

Tabelul 3.6

Vitezele de detonație, determinate experimental și prin calcul, ale unor amestecuri explozive

Nr. crt.	Compoziția amestecului exploziv	w_d experimental, m/s	w_d calculat, m/s	p_2, bari	T_2, K	Sursa bibliografică
1	$2H_2 + O_2$	2 819	2 806	18,05	3 583	[1]
2	$(2H_2 + O_2) + O_2$	2 314	2 302	17,4	3 390	[1]
3	$(2H_2+O_2)+3O_2$	1 922	1 925	15,3	2 970	[1]
4	$(2H_2+O_2)+3N_2$	2 055	2 033	15,63	3 003	[1]
5	$(2H_2+O_2)+5N_2$	1 822	1 850	14,39	2 685	[1]
6	$(2H_2+O_2)+2H_2$	3 273	3 354	17,25	3 314	[1]
7	$(2H_2+O_2)+4H_2$	3 527	3 687	15,07	2 976	[1]
8	$(2H_2+O_2)+6H_2$	3 532	3 749	14,18	2 650	[1]
9	H_2(=80% vol.)+O_2(=20% vol.)	3 390	3 427	17,31	3 439	[8]
10	H_2(=66,7% vol.)+O_2 (=33,3% vol.)	2 825	2 825	18,06	3 678	[8]
11	H_2(=33,3% vol.) +O_2(=66,7)	—	1 940	15,32	3 031	[8]
12	$(2H_2+O_2)+1,5$ He	3 010	3 200	17,60	3 412	[1]
13	$(2H_2+O_2)+5$He	3 160	3 613	16,32	3 097	[1]
14	$(2H_2+O_2)+1,5$ Ar	1 950	2 117	17,60	3 412	[1]
15	$(2H_2+O_2)+5$ Ar	1 700	1 762	16,32	3 097	[1]

Scanned with OKEN Scanner

Din acest tabel se observă o bună corespondență între determinările experimentale și valorile obținute prin calcul. Diferențe mai mari se observă la amestecurile sărace în combustibil, în vecinătatea limitelor de detonație. Valorile vitezelor de detonație găsite prin calcul sînt ceva mai ridicate decît cele experimentale. Acest lucru este ilustrat și prin

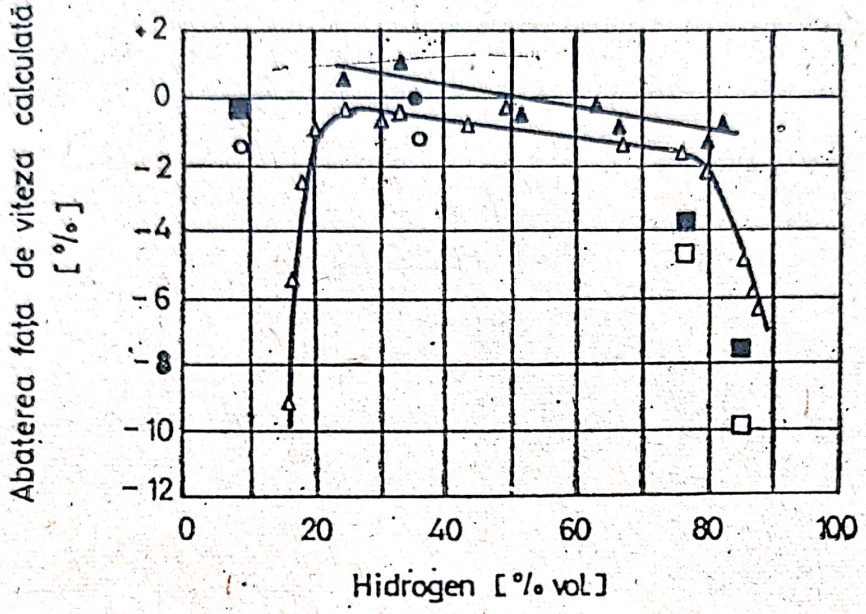


Fig. 3.9. Abaterea procentuală a vitezei de detonație calculate față de determinările experimentale [8]:
△ – $H_2 + O_2$; □ – $H_2 + O_2 + He$; ○ – $H_2 + O_2 + Ar$ ($\varphi = 1{,}0$ cm)
● – $\varphi = 1{,}2$ cm.

diagrama din fig. 3.9 în care sînt date abaterile procentuale ale determinărilor experimentale ale vitezelor de detonație, față de cele teoretice, determinate prin calcul.

3.5. STRUCTURA UNDEI DE DETONAȚIE

S-a arătat mai înainte că unda de detonație constă într-o undă de șoc care se deplasează cu viteza w_s, și avînd în spate gazele comprimate și încălzite (N e u m a n, D ö r i n g, Z e l d o v i c i) [16]. După aceasta începe reacția chimică, care pe măsura desfășurării ei, mărește temperatura iar densitatea și presiunea scad pînă se ating *valorile Chapman-Jouguet*, respectiv pînă cînd se atinge echilibrul de reacție. Urmează o zonă de rarefacție a gazului, după care, pe baza energiei degajate din reacția chimică, unda de șoc este din nou susținută. Unda de detonație

Scanned with OKEN Scanner

fiind o discontinuitate, nu se pun restricții între unda de șoc și locul de generare a energiei care o susține.

Cinetica chimică și mecanismul de reacție sau indicații asupra duratei reacției și spațiul care separă frontul undei de șoc de *planul Chapman-Jouguet*, (de unde reîncepe unda de șoc pe baza energiei reacției ei chimice, ceea ce corespunde cu punctul J din fig. 3.8).

În fig. 3.10 este reprezentată grafic distribuția temperaturii, presiunii și densității, în spatele undei de șoc. Unda de șoc este cuprinsă între planul 1 și 2. La o distanță de aproximativ 10 mm, este situat

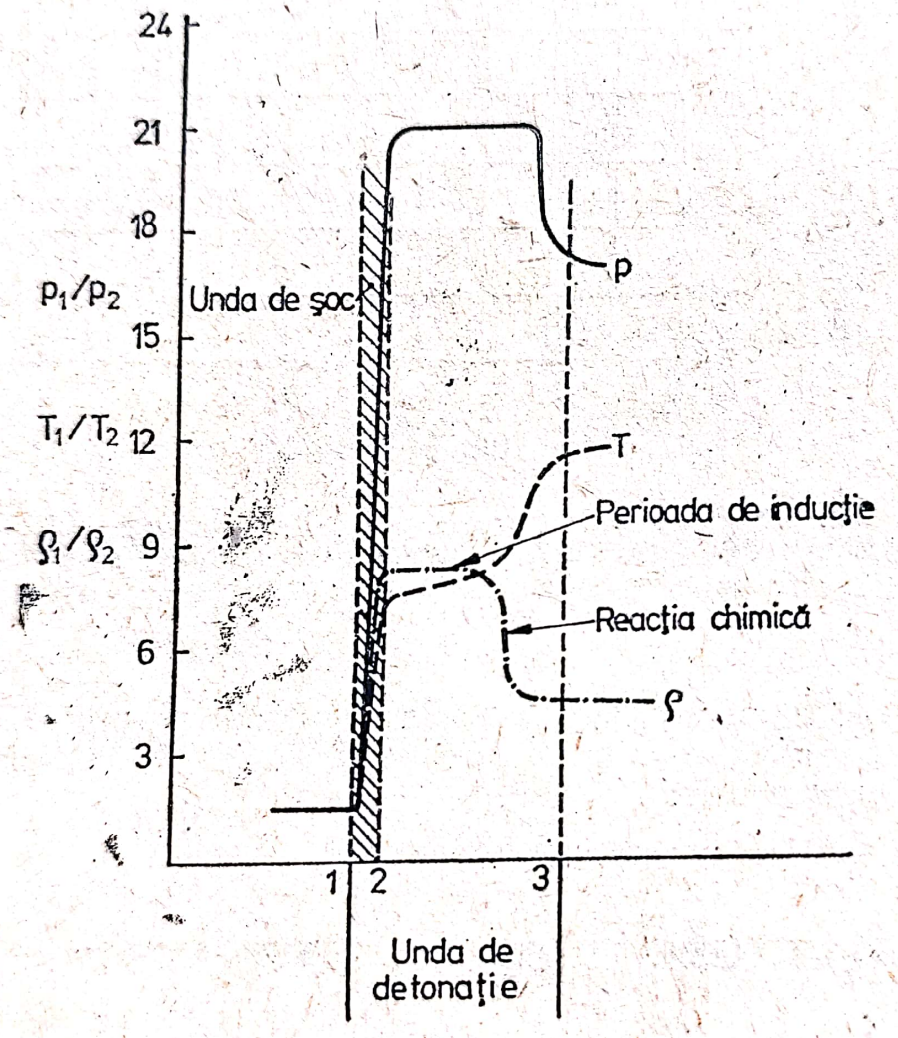


Fig. 3.10. Variația parametrilor fizici printr-o undă de detonație.

planul 3, planul Chapman-Jouguet. Din valoarea vitezei gazelor nearse, w_1 și din relațiile privind unda de șoc sau din tabele, se pot calcula condițiile pentru planul 2.

Rezultatele obținute pe amestecul 20% H_2—aer, arată următoarele [2]: prin trecerea din unda de șoc la planul $C-J$, presiunea gazului

Scanned with OKEN Scanner

se micșorează de aproximativ 2 ori, temperatura se dublează iar densitatea scade de aproximativ 3 ori.

După planul $C-J$, pe măsură ce reactanții se epuizează, viteza de reacție se micșorează, temperatura, presiunea și densitatea scad, tinzînd spre valori asimptotice. Zona de reacție se limitează la aproximativ 10 mm, iar timpul τ_r necesar pentru terminarea combustiei poate fi apreciat cu ajutorul ecuației:

$$x = \tau_r c_f = \tau_r \sqrt{\frac{8RT_f}{\pi G_m}} \tag{3.32}$$

în care c_f este viteza medie a moleculelor gazului. Considerînd $G_m = 60$, T_f aproximativ 2000 K și $x = 1$ cm, se obține ca ordin de mărime, microsecunda [14].

3.6. INFLUENȚA DIVERȘILOR PARAMETRII ASUPRA DESFĂȘURĂRII DETONAȚIEI

O serie de factori influențează presiunea de detonație, distanța de inducție a detonației, ca și severitatea ei, și anume: diametrul conductei sau volumul recipientului, concentrația și natura combustibilului, concentrația oxidantului, energia de aprindere și locul aprinderii, ca și faptul că se închide conducta în care are loc detonația la unul sau la ambele capete.

3.6.1. Influența naturii combustibilului

Fără îndoială că natura gazului combustibil joacă un rol important în desfășurarea detonației. Gazele combustibile cu viteza de ardere mare, ating mai repede viteza de detonație decît cele cu viteza de ardere mai mică. Așadar, hidrogenul, propanul și metanul vor atinge vitezele de detonație în această ordine, pentru conducte de același diametru, deoarece și vitezele lor de ardere se situează în aceeași ordine, (respectiv 246; 47,2; 43 cm/s la compoziția stoechiometrică).

Într-o conductă cu diametrul 400 mm, închisă la unul din capete, la care se face și aprinderea cu o scînteie electrică, hidrogenul atinge viteza de propagare a flăcării de 200 m/s la circa 4 m de la locul de inițiere a aprinderii, propanul la 22 m iar metanul la 24 m. Hidrogenul atinge viteza de detonație la circa 23 m de la locul de inițiere [9].

Scanned with OKEN Scanner

Un caz special îl ocupă amestecurile turbulente de metan-aer — aprinse cu o flacără la capătul închis al conductelor de 250 mm diametru și 300 m lungime, la care se ajunge la o stare similară cu detonația.

Dacă la cazurile normale de detonație unda de șoc precede pe cea de combustie, în acest caz special de detonație nestaționară, cele două unde se despart și conduc la întreruperea detonației. Acest fenomen, observat în condițiile de mai sus, a fost numit „cvasidetonație".

3.6.2. Influența energiei și a sursei de aprindere

Dacă față de cazul precedent, aprinderea amestecurilor detonabile ale celor trei gaze se face cu o flacără la capătul închis al conductelor, se observă că vitezele de detonație se ating mult mai repede, adică distanța de predetonație se micșorează. În tabelul 3.7 sînt date distanțele de inducție ale metanului, propanului și hidrogenului în curgere turbulentă, în amestec cu aerul, aprinse cu o flacără (a unui arzător cu preamestec, sub forma unui injector). Se observă, de exemplu la hidrogen, față de cazul precedent, o scurtare cu circa 10 m a distanței de inducție [9].

Tabelul 3.7

Distanța de predetonație [m] a diverselor amestecuri de gaze combustibile, cu aerul, în curgere turbulentă, și aprinse cu o flacără

Gazul	Diametrul conductei, mm		
	100	200	400
Metan	12,5	18,5	>30
Propan	12,5	17,5	22,5
Hidrogen	7,5	12,5	12,5

Tot din acest tabel se observă și influența diametrului conductei asupra distanței de predetonație. Se face însă mențiunea că și la detonații, ca și în cazul exploziilor, există diametre minime de propagare a detonației, dar și diametre maxime ale conductelor pînă la care se poate observa propagarea unei unde de detonație continuă. Așa, de exemplu, la propan, peste 400 mm diametrul conductei, unda de detonație nu mai este continuă. Tot pentru amestecurile detonabile de propan-aer, diametrul de stingere pentru conducte de 100 m lungime este 3 mm. De asemenea, dacă se scade lungimea țevii, se poate micșora diametrul de stingere pînă la 1,5 m, sub care nici o detonație nu se mai poate produce [9].

Scanned with OKEN Scanner

3.6.3. Relația presiune-viteză de detonație

În general, pentru viteze de detonație care nu depășesc 500 m/s, presiunea de detonație este de circa 10 bari, pe cînd pentru viteze superioare, peste 1000 m/s, presiunea de detonație atinge 25 pînă la 30 bari pe pereții conductelor.

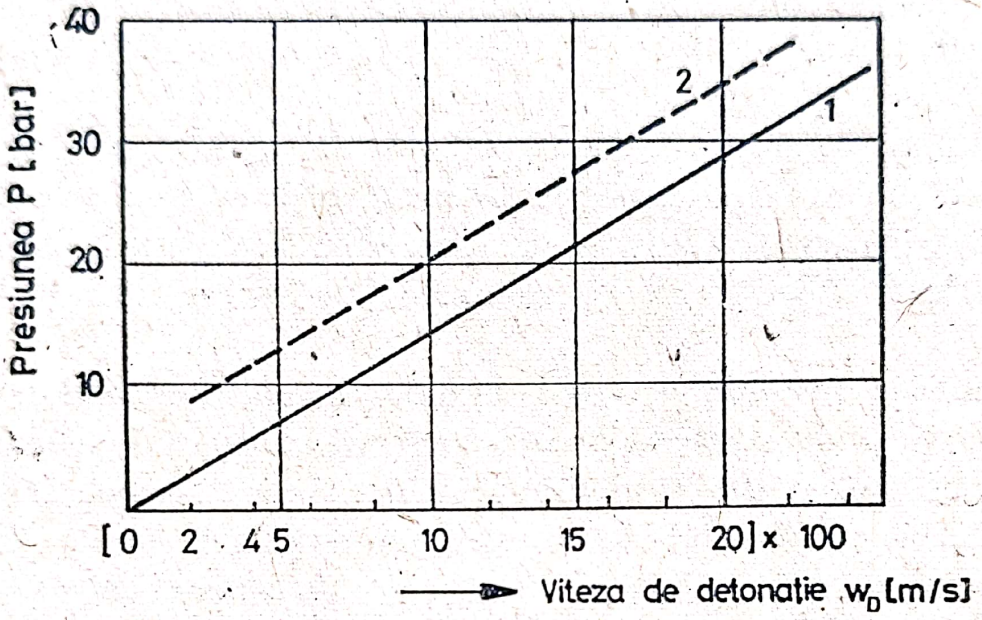


Fig. 3.11. Relația presiune — viteză de detonație, în țevi cu diametre cuprinse între 100—400 mm și lungimea de 30 m:
1 — conducte închise la un capăt; *2* — conducte închise la ambele capete.

În fig. 3.11 este dată presiunea de detonație funcție de viteza de detonație, pentru conducte cu lungimea de 30 m, cu diametrul cuprins între 100 și 400 mm, închise la unul sau la ambele capete.

3.7. DETONAȚII ÎN PULBERI COMBUSTIBILE

Există asemănări evidente între detonațiile în gaze și cele în pulberile combustibile. În primul rînd, viteza flăcării în pulberile suspendate în oxidant (aer, oxigen etc.) este egală cu viteza sunetului în produsele gazoase, iar unda de combustie este precedată de o undă de șoc. Această însemnează că viteza de propagare a undei de detonație în pulberi, este de ordinul miilor de metri pe secundă.

Scanned with OKEN Scanner

Cu toate că experimental se obțin detonații stabile în conducte lungi, nu s-a stabilit încă dacă în industrie asemenea fenomene au loc.

Majoritatea cazurilor semnalate se referă la detonații în galeriile minelor de carburi (unde pot exista și amestecuri hibride) mai lungi de 100 m, inițiate de surse foarte puternice de aprindere, care, ele însile sînt capabile să producă unde de șoc [18]. Dacă se produc sau nu detonații în industrie, prin inițiare cu surse cu energie mică, nu este încă stabilit, însă dacă se produc, inițial, detonația începe ca o deflagrație.

Presiunea de detonație în pulberi este de 2—3 ori mai mare decît la explozii (care rareori depășesc 10 bari), ceea ce face ca detonațiile să fie mult mai primejdioase decît exploziile. Totuși, măsurile care se iau în industrie pentru prevenirea exploziilor, nu se extind și pentru detonații.

Creșterea continuă a dimensiunilor instalațiilor industriale și mai ales a lungimii conductelor care lucrează cu pulberi, constituie un factor de mărire a posibilităților de detonație. Acestea se amplifică atunci cînd pulberea combustibilă se amestecă cu oxigen în loc de aer sau se adaugă și gaze combustibile cu viteză mare de ardere (hidrogen, acetilenă etc.).

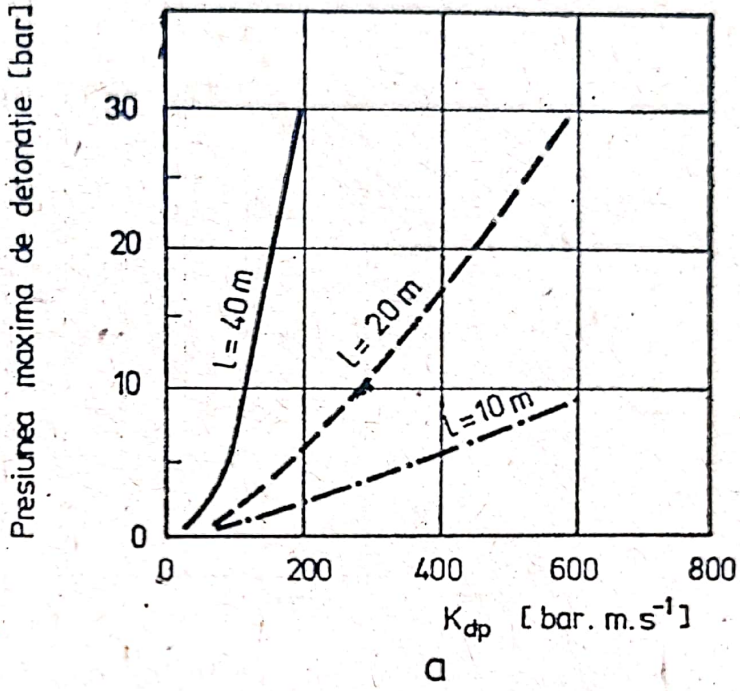
Diametrul de stingere al conductelor în care au loc detonații în pulberi, nu este de ordinul milimetrilor (ca la gaze) ci de ordinul centimetrilor.

Lungimea conductelor are un rol mai mic la detonațiile în pulberi decît în gaze. Așa, de exemplu, în conducte lungi de 20—40 m se obțin severități (K_{dp}) de detonație de peste 200 bar · m · s^{-1}, în pulberi de polietilenă, rumeguș, pulbere de pigmenți sau de aluminiu. Vitezele de detonație nu depășesc însă 200 m/s, iar presiunile sînt asemănătoare cu cele ale detonațiilor în gaze.

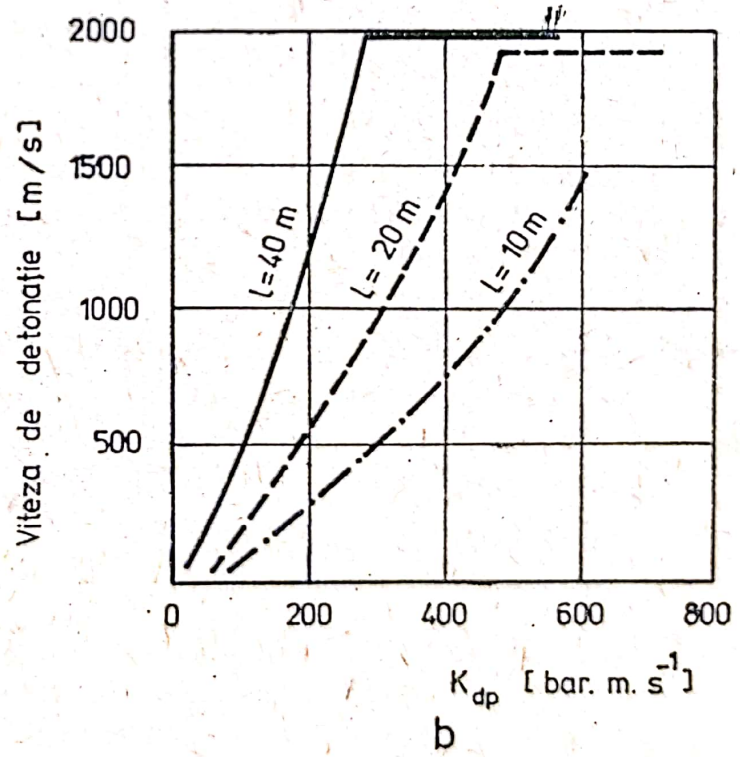
Determinările experimentale efectuate cu pulberi combustibile, arată o dependență a atingerii parametrilor de detonații, funcție de lungimea conductei. Așa, de exemplu, în fig. 3.12, este reprezentată severitatea detonației, K_{dp}, funcție de viteză (*b*) și de presiunea maximă (*a*), pentru conducte cu diametrul de 400 mm (inițierea la capătul închis) și lungimi de 10, 20 și 40 m, iar în fig. 3.13 este dată presiunea de detonație funcție de viteza de detonație, pentru conducta cu diametrul de

Scanned with OKEN Scanner

400 mm și lungimea de 40 m. Determinările au fost efectuate cu următoarele pulberi: praf de cărbune cu $K_{dp} = 85$ bar m.s.$^{-1}$; metilceluloza cu $K_{dp} = 130$; pulbere de zahăr cu $K_{dp} = 160$; rumeguș de lemn cu



a



b

Fig. 3.12. Mărimile de detonație în conducte cu diametrul de 400 mm și diverse lungimi. Amorsarea detonației în pulberile combustibile, cu flacără, la capătul închis.

$K_{dp} = 230$; pigmenți cu $K_{dp} = 300$ și pulbere de aluminiu cu $K_{dp} = 550$ bar · m · s^{-1} [9].

Scanned with OKEN Scanner

Determinări interesante au fost efectuate cu pulbere de aluminiu, în tuburi cu diametrul de 26 mm și lungimea de 2,8 m [18]. Granulele de aluminiu aveau diametrul cuprins între 5—40 microni, detonația fiind inițiată de capse sau sîrmă de argint explodată electric.

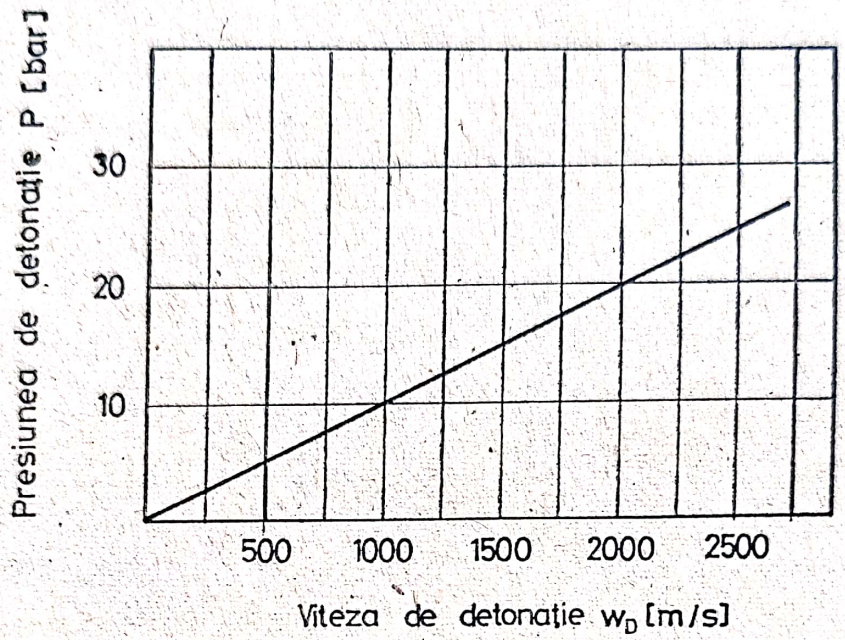


Fig. 3.13. Variația presiunii de detonație funcție de viteza de detonație pentru conductă cu diametrul de 400 mm și lungimea de 40 m.

Pulberea de aluminiu, care avea o viteză de 1 m/s, în tubul vertical, a putut fi făcută să detoneze la concentrații cuprinse între 48—64% (compoziția stoechiometrică = 53% gr.).

Distanțele de predetonație au fost de 0,5—1,6 m, atingîndu-se presiuni de 31 bari și viteze de detonație de 1 400—1 600 m/s.

3.8. TURBULENȚA, FACTOR PRINCIPAL ÎN ATINGEREA VITEZEI DE DETONAȚIE

Funcție de condițiile inițiale și de cele limită, același amestec combustibil poate arde cu viteze care diferă între ele cu mai multe ordine de mărime. De exemplu, viteza de ardere a flăcărilor laminare în amestecurile stoechiometrice ale celor mai multe hidrocarburi comune, în amestec cu aer sau cu oxigen este de ordinul a 50 cm/s pînă la cîțiva metri pe secundă.

Scanned with OKEN Scanner

În condiții adecvate, aceleași amestecuri pot susține flăcări turbulente rapide, cu viteze de ordinul a sutelor de metri pe secundă, denumite explozii sau deflagrații (v. cap. 2). Uneori aceste flăcări rapide trec spontan în detonații care se propagă cu o viteză tipică de 1800 m/s în aceleași amestecuri stoechiometrice. Evoluția curbei suprapresiune — timp depinde de viteza de masă de ardere, respectiv de viteza flăcării, care, la rîndul său depinde puternic de condițiile limită (mai ales dacă se produc în spații închise).

În cele ce urmează se vor analiza condițiile în care se accelerează flăcările turbulente și tranziția vitezei flăcării de la deflagrație la detonație (T.D.D.), precum și cele mai recente cercetări realizate în acest domeniu.

3.8.1. Accelerarea flăcării turbulente

S-a stabilit că, de departe, cel mai important mecanism pentru accelerarea flăcării este acela datorat turbulenței, creat de obstacole în calea propagării flăcării. Ca rezultat al schimbărilor mari de temperatură în lungul flăcării, apar creșteri ale volumului specific. Acesta conduce la o deplasare a curgerii în amestecul nears, înaintea propagării flăcării, cu o viteză aproximativ egală cu cea a propagării flăcării însuși. De aici rezultă neuniformități de curgere (gradienți de viteză) și straturi întretăiate care se alungesc și deci o creștere a vitezei volumetrice, de ardere. Din aceasta rezultă în ultimă instanță o viteză globală efectivă de ardere a flăcării turbulente, cu mult mai ridicată. Turbulența mai ridicată care conduce la viteze ale flăcării mai mari, poate conduce la gradienți de viteză mai severi și la intensități ale turbulenței mai înalte în straturile întretăiate, ceea ce constituie un puternic mecanism de accelerare al flăcării. Viteze de flacără de ordinul a sute de metri pe secundă și chiar transformări spontane de la deflagrații la detonații au fost observate în condiții adecvate în amestecurile intensive de combustibil — aer [19].

Studiile privind accelerarea vitezei de ardere prin crearea turbulenței cu ajutorul șicanelor așezate pe traseul de ardere al gazelor dintr-o conductă au fost făcute încă din 1926 (Chapman și Wheeler) sau cu ajutorul *spiralei Scelkin* (1940), așezată de asemenea în conducta în care se propagă o flacără. Aceste studii au fost continuate și în ultimii 10 ani în conducte cu diametrul de 2,5 m, lungi de 10 m de către Hjertager, de Geiger și apoi de Urtiew și Strehlow care au cercetat propagarea flăcării într-un canal de beton armat cu dimensiunile 1,8 × 2,4 × 30 m.

Scanned with OKEN Scanner

Toate aceste studii recente asupra accelerării flăcărilor turbulente cu ajutorul obstacolelor periodice (șicane sau spirale) au demonstrat că în condiții potrivite, se ating viteze și suprapresiuni foarte ridicate, specifice fiecărui combustibil, fiecărei compoziții, configurației obstacolelor etc.

Experiențe recente au fost făcute cu tuburi din oțel, de 12 m lungime cu diametrele de 5,15 și 30 cm, închise la ambele capete. Ele au fost umplute succesiv cu preamestecuri de aer cu acetilenă, respectiv cu etilenă, hidrogen, metan și propan, și aprinse cu o bujie la unul din capete [19]. Au fost măsurate creșterea presiunii și viteza flăcării.

Pentru crearea turbulenței, au fost montate obstacole echidistante, sub forma unor discuri găurite la centru, pentru crearea unui „raport de blocaj" $\left[RB = 1 - \frac{d^2}{D^2}\right]$ de aproximativ 0,4. În tubul de 5 cm diametru s-a montat o spirală Scelkin de 6,3 mm diametru și pasul de 5 cm, cu același RB ca și discurile din celelalte tuburi, de 15 și 30 cm diametru.

În general, după aprindere, viteza flăcării crește repede, stabilizîndu-se după cîțiva metri parcurși peste obstacole. În fig. 3.14 se poate vedea accelerarea flăcărilor de hidrogen-aer, cu diverse concentrații, în tuburi cu diametrul de 5 cm cu obstacole Scelkin și $RB = 0{,}44$. Funcție de concentrații, vitezele stabile ale flăcării se situează între 100 m/s și 1800 m/s. După parcurgerea a 3 m lungime, în conducta cu obstacole Scelkin, flacăra ajunge în partea fără obstacole, amestecurile cu mai puțin de 15% hidrogen în aer, decelerează viteza flăcării, pe cînd flăcările cu peste 15% H_2 în amestec cu aerul, se reaccelerează și după cîțiva metri apare tranziția la detonație. Distanța de tranziție la detonație este dependentă de concentrația hidrogenului în amestec.

Experiențele efectuate cu tuburi de 5 și 15 cm diametru și $RB = 0{,}44$ respectiv 0,39, pentru amestecurile de H_2 — aer, nu arată o dependență importantă față de acești doi parametri. Aceasta sugerează faptul că, pentru combustibilii foarte senzitivi (cu viteză de ardere mare și temperatură de aprindere scăzută) diametrul de 5 cm este suficient de mare, depășindu-se diametrul care poate să influențeze

Scanned with OKEN Scanner

viteza flăcării. Acest lucru este ilustrat și în fig. 3.15 din care se văd două salturi ale vitezei flăcării, la 13% H_2 în aer și la 25%, la care se produce trecerea de la deflagrație la detonație. Viteze ale flăcării peste 800 m/s, pînă la 1800 m/s se ating numai cu concentrații ale hidrogenului cuprinse între 25 și 45% H_2 în aer. Peste 45% hidrogen în amestec, viteza flăcării scade din nou sub 800 m/s.

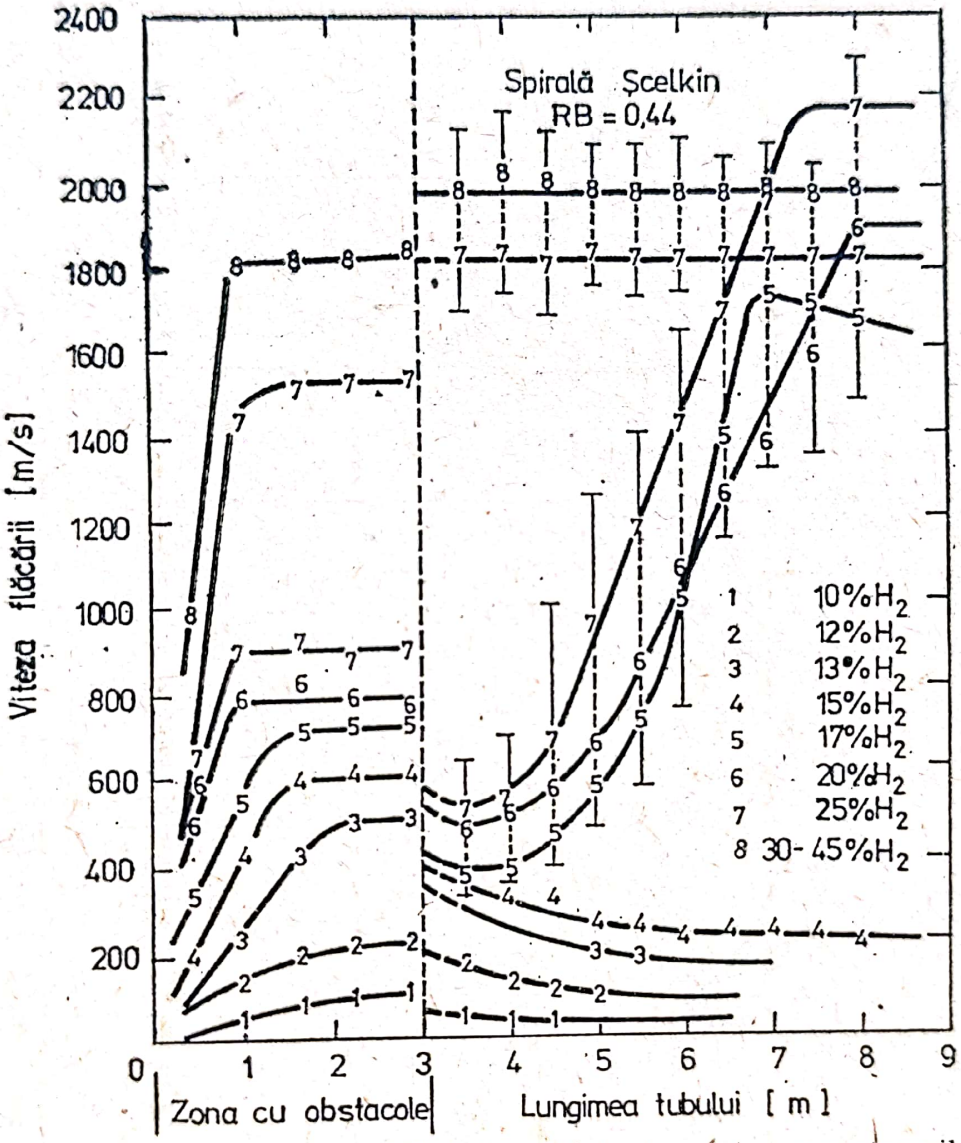


Fig. 3.14. Variația vitezei flăcării cu distanța pentru amestecurile de aer cu hidrogen, în tuburi cu diametrul de 5 cm și cu obstacole spirale Scelkin, pe lungime de 3 m.

Pentru ceilalți combustibili senzitivi, în ordine C_2H_2, C_2H_4 și C_3H_8, pentru compoziția stoechiometrică, se dau în fig. 3.16 vitezele maxime ale flăcărilor, funcție de raportul de echivalență Φ (% combustibil/% combustibil la compoziția stoechiometrică, $\varnothing = 1$ la compoziția stoechiometrică).

Scanned with OKEN Scanner

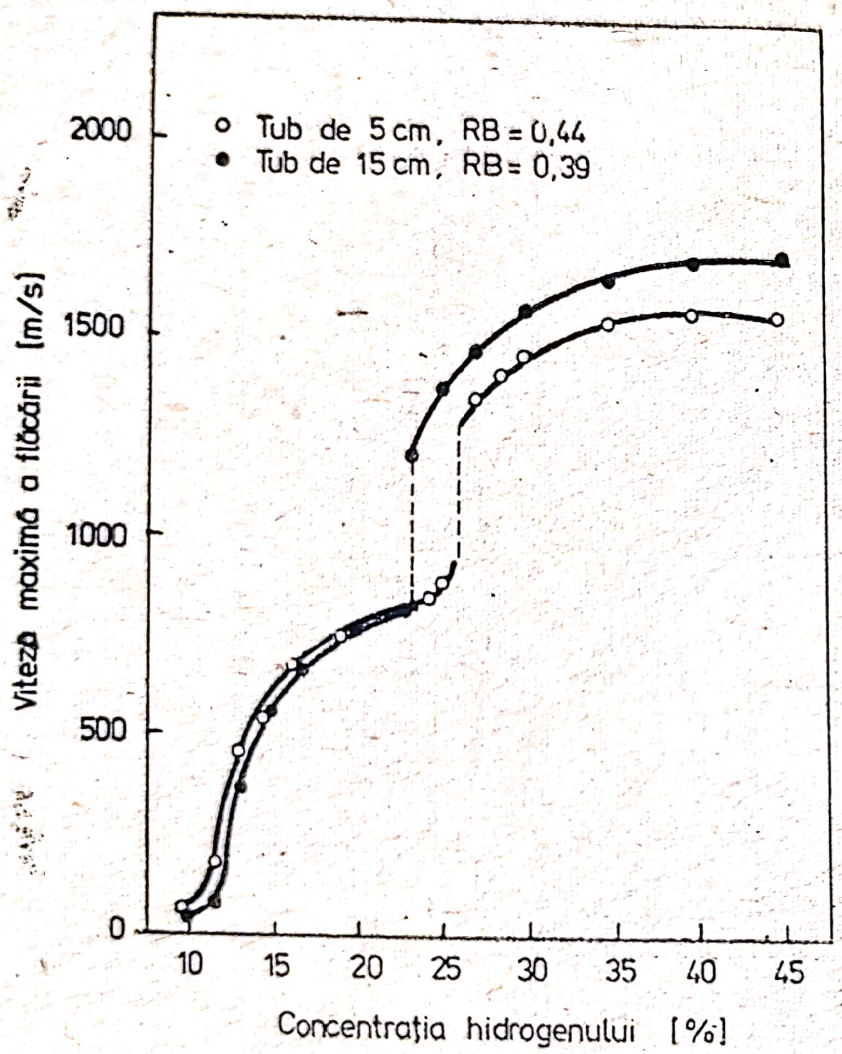


Fig. 3.15. Comparație între viteza maximă a flăcării turbulente pentru amestecuri de hidrogen — aer, în tuburi de 5 și 15 cm diametru cu obstacole din discuri găurite în centru și așezate echidistant în tuburi.

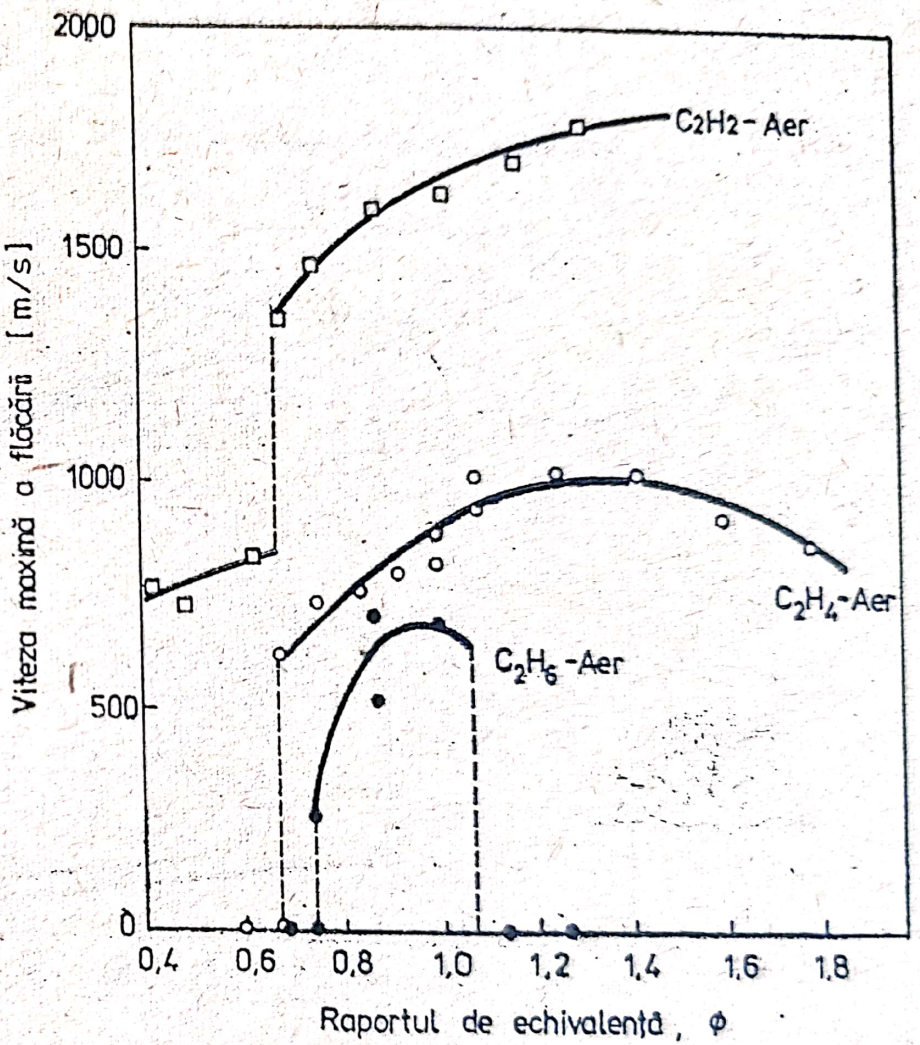


Fig. 3.16· Vitezelè maxlme ale flăcărilor turbulente pentru amestecurile acetilenă-aer, etenă-aer, propan-aer în tuburi cu diametrul de 5 cm și obstacole echidistante sub formă de discuri găurite în centru.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru amestecurile de hidrocarburi cu aerul, mai puțin senzitive, diametrul tubului devine important. Din această cauză, pentru a elimina influența diametrului tubului, Hjertager [20] a folosit conducte cu diametrul de 2,5 m și lungimea de min. 10 m. Oricum, cu un raport L/D de 4 , este puțin probabil ca flacăra să atingă un regim staționar.

3.8.2. Transformarea deflagrației în detonație (T.D.D.)

Datele experimentale arată că pentru cea mai mare parte a hidrocarburilor în amestec stoechiometric cu aerul, unda de detonație se propagă cu o viteză de aproximativ 1800 m/s și produce în spații închise (conducte sau recipiente), o suprapresiune de aproximativ 15 bar. Aceste date corespund și cu modelul unidimensional din ecuația Chapman-Jouguet, model bazat pe echilibrul termodinamic, dar cu ajutorul acestuia nu pot fi calculați parametrii dinamici ai detonației, ca de exemplu, limitele de detonație, energia de inițiere, diametrul critic al tubului etc.

În înțelegerea fenomenului de detonație și a procesului din interiorul frontului de detonație în anii '70 a fost recunoscută importanța mărimii *celulei de detonație* ca un parametru fundamental, care reprezintă scala „lungimii chimice" a procesului de detonație și care poate fi corelat cu toți parametrii dinamici [21].

Măsurarea lungimii celulei de detonație se face cu folie metalică lustruită, introdusă în tubul în care are loc detonația. Măsurarea depunerii de cărbune pe folie, care necesită un ochi experimentat, poate stabili lungimea celulei de detonație [22]. Pe baza observațiilor lui Mitrofanov și Soloukin, Edwards [22] a propus relația simplă dintre lungimea celulei de detonație, λ și diametrul critic, $d_c (d_c = 13\,\lambda)$ care este universală. Experimentările lui Knystautas [23] și Edwards' [22] au confirmat relația propusă dintre lungimea celulei de detonație și diametrul critic. Cu ajutorul acestei legi simple se poate determina și energia critică de inițiere, dacă se cunoaște mărimea celulei de detonație și echilibrul Chapman-Jouguet.

O serie de lucrări recente, printre care cele ale lui Vasiliev [24] indică o relație între limitele de detonație și mărimea celulei, care corespunde cu apariția unei unde răsucite în amestecul combustibil-aer (respectiv începutul unei structuri răsucite).

În fig. 3.17 se arată dimensiunea celulei de detonație funcție de raportul de echivalență, pentru combustibili comuni [19].

Ordinea sensivității la detonație a diverșilor combustibili comuni, corespunde cu determinările experimentale, și cu mărimea celulei de

Scanned with OKEN Scanner

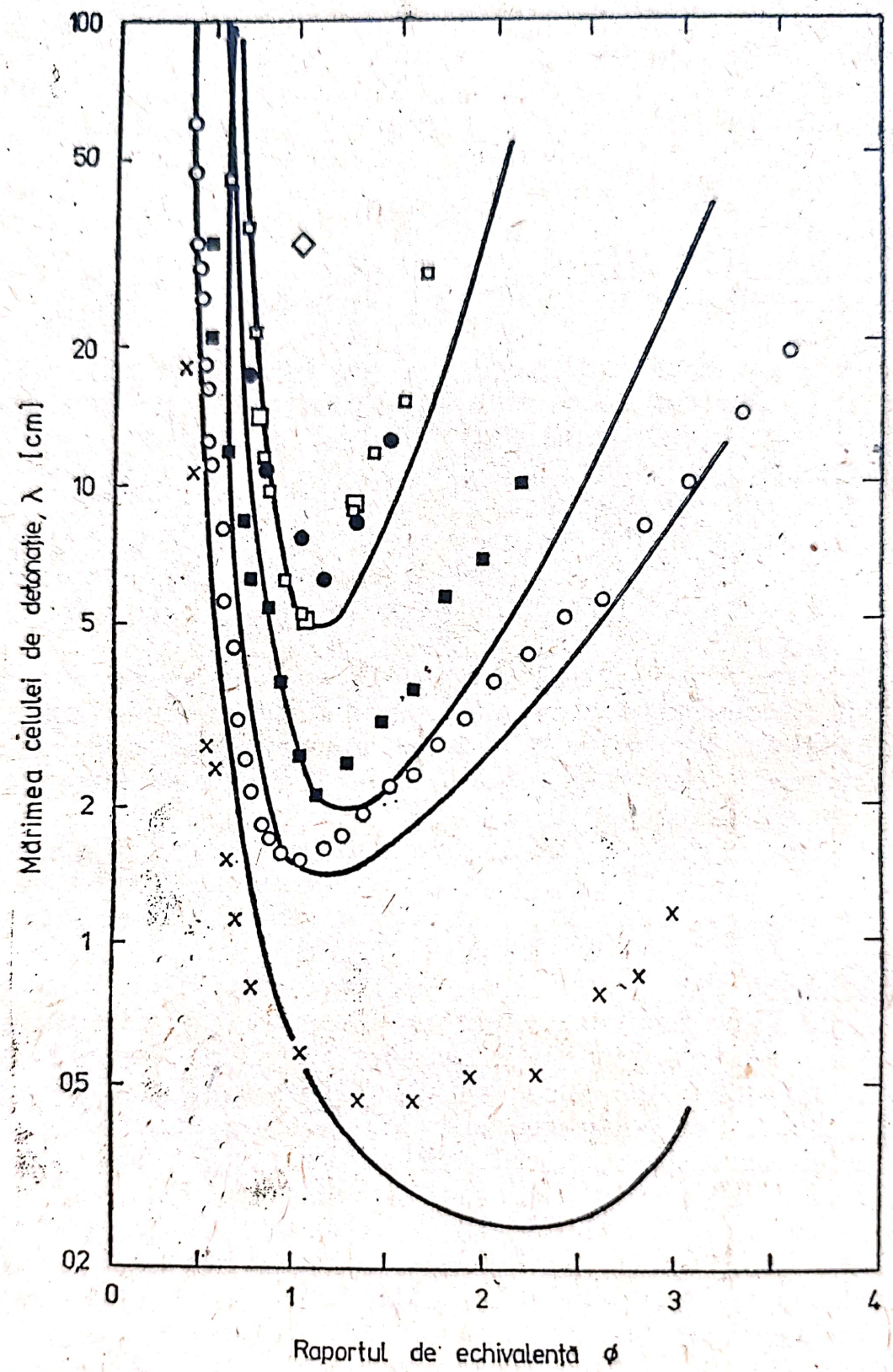


Fig. 3.17. Mărimea celulei de detonație măsurată pe tablă lustruită, așezată în tuburile de ardere, pe care s-a depus cărbune, funcție de raportul de echivalență, pentru acetilenă hidrogen, metan etenă, etan, propan și butan. O = hidrogen; X = acetilenă; ◇=metan; ■ = etenă; □ = etan; □ = propan; ● = butan.

Scanned with OKEN Scanner

detonație, fiind, conform cu fig. 3.17 următoarea: acetilenă, hidrogen, etilenă, etan, propan, butan etc. Pe baza celor de mai sus, s-a propus și „numărul pericolului de detonație" bazat pe energia crtică de inițiere, luînd ca referință acetilena, ca fiind cea mai senzitivă hidrocarbură.

Inițierea unei detonații în spații deschise este foarte greu de realizat, și uneori aproape incredibilă, dacă nu se folosesc surse de inițiere energice, ca de exemplu explozivi solizi puternici în greutate de peste 100 grame.

Oricum, detonația poate începe dintr-o undă de explozie (deflagrație) dacă ulterior se accelerează flacăra suficient. Se consideră începutul detonației după ce viteza flăcării depășește 800 m/s. Așadar transformarea deflagrației în detonație (TDD) este numai o problemă de accelerare a vitezei flăcării.

Dacă printr-un mecanism anumit se accelerează viteza flăcării, ca de exemplu prin obstacole repetate și se îndeplinește și condiția de ardere în spațiu închis, TDD este perfect posibilă.

Există însă și posibilitatea inițierii directe a unei detonații sferice, dacă se injectează un jet cald și cu turbulența ridicată într-un nor de hidrocarburi, în spațiu deschis. Prin inițierea directă detonația este formată instantaneu în imediata vecinătate a sursei, fără ca o flacără de predetonație să o preceadă.

În ultimii ani, o serie de experiențe au dovedit din nou posibilitatea trecerii de la deflagrație la detonație, în canale închise sau în recipiente paralelipipedice.

Astfel, un amestec H_2 — aer, cu circa 40% H_2 în amestec, introdus într-un canal, în care turbulența a fost creată cu un ventilator, a putut fi adus în starea de detonație; gazele calde, arse au fost rapid amestecate de către ventilator, cu gazele nearse, în zona flăcării și a putut fi inițiată arderea detonantă.

Într-o cutie paralelipipedică cu dimensiunile $0,5 \times 0,5 \times 1$ m închisă la capătul la care se face aprinderea și legată printr-un orificiu cu un sac din plastic de $1 \times 1 \times 3$m, s-a introdus un amestec stoechiometric de H_2 — aer. Jetul turbulent care pătrunde din prima cutie, după amorsare, în cel de al doilea compartiment, produce o detonație, transformarea deflagrației din primul compartiment în detonație în cel de al doilea fiind evidentă.

Într-o altă experiență, s-a lucrat cu un amestec mai puțin senzitiv, de 5% acetilenă în aer. S-a folosit o tehnică similară cu cea precedentă, aprinderea amestecului s-a făcut într-un tub de 0,63 m diametru și 3m lungime, cuplat printr-un orificiu cu un sac de plastic de 2m diametru și 3,5 m lungime. Cu ajutorul unui aparat de filmat, cu viteză mare, s-a măsurat viteza cu care s-au descărcat gazele calde din tub, găsindu-se

Scanned with OKEN Scanner

aproximativ 550 m/s. TDD nu a fost observată imediat, ci s-a văzut mai întîi o proiectare a jetului pe peretele vertical al sacului de plastic, creînd o zonă de vîrtej, de la care a pornit unda de detonație în întreg volumul amestecului, care s-a propagat cu circa 1700 m/s, valoare care este apropiată de cea calculată din *relația Chapman-Jouguet*.

Aceste experimentări, efectuate de Pfförtner, Geiger și respectiv Moen, arată apariția TDD în spații neînchise, prin mecanismul jetului în spațiul în care se produce detonația.

Producerea detonației prin accelerarea vitezei de deflagrație este un fenomen destul de bine studiat, și ambele procedee (prin obstacole în tuburi sau prin jet cu viteză de ardere ridicată în spații deschise) prezintă importanță tehnico-științifică aparte.

Problema centrală în cercetarea fenomenului de detonație rămîne accelerarea flăcării prin obstacole, în tuburi în vederea aplicării acestor rezultate în situații practice. Este bine de precizat că înțelegerea calitativă a mecanismului accelerării flăcării de deflagrație la detonație nu este complet clarificată, și mai sînt necesare cercetări în acest domeniu, pentru a stabili dependența vitezei flăcării de compoziția amestecului, de configurația obstacolelor care creează turbulența și de diametrul tubului, care să permită eventual formularea unor corelări empirice pentru o înțelegere cantitativă a fenomenului.

BIBLIOGRAFIE

1. **Lewis, B., van Elbe, G.** *Combustions, Flames and Explosions of Gases*, Academic press Inc. Publishers, New-York, 1951.
2. **Glassman, Irvin,** *Combustion*, Academic Press, New-York, San Francisco, London, 1977.
3. **Freytag, Helmuth, Heinz,** *Handbuch der Raumexplosionen*, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, Bergstr. 1965.
4. **Lewis, B., Pease, N., R., Taylor, H. S.,** *Combustion processes*, Princeton, University Press, 1956.
5. **Semenov, N. N.** *Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity*, vol. 2. Pergamon Press, London, Paris, Los Angeles, 1959.
6. **Laffitte, P.** Science of Petroleum, vol. IV, Oxford (1938).
7. **Bone W. A., Townend, D, T, A.** *Flame and Combustion in Gases*, London 1927.
8. **Berets, D. J., Greene, F. E., Kistiakovsky, G. B.** J. Amer. Chem. Soc. 72, 8100 (1950)
9. **W. Bartknecht.** *Explosionen — Ablauff und Schutzmassnahmen*, Springger Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 1978.
10. **Cardillo, P., Anthony, E. J.** La Rivista dei Combustibili, vol. XXXII fasc. 11—12, nov.-dec. 1978, pg. 390—395.
11. **Scholl, E. W., Fischer, P., Donat, C.** Chem. Ing. Techn. 51/1979, nr. 1, p.8—14.

Scanned with OKEN Scanner

12. Fritz-Robert, Kappler, Hans, Hofmann. Chem. Ing. Techn. 46/1974, Nr. 4, pag. 143—147.
13. Beller, F. E. International Symp. Combus. 7th, pg. 745 Butterworths, London, 1959.
14. Murgulescu, I. G., Segal, E., Oncescu, Tatiana, *Introducere în chimia fizică*, vol II_2, București, Editura Academiei R.S.R., 1981.
15. van Tiggelen, A. *Oxydation et Combustions*, vol. I, Paris, 1968.
16. Zeldovici, B., Y,. Kogarko, M. S, Simonov, N. N., Journ. Techn. Physik URSS, 1744 (1967).
17. Becker, R. Zeitschrift Electrochem. 42, 457 (1936).
18. Palmer, N., K., *Dust explosions and Fires*, London Chapman and Hall, 1973.
19. Lee, S. H. John *Fast Flames and Detonations*, 1984, Amer. Chem. Society, pag. 120—150.
20. Hjertager, B. H. Combust. Sci. and Techn. 1982, 27, pag. 159—170.
21. Bull, D. C., Elsworth, J. E. Shuff, P. J., Metcalfe, E. Comb. Flame, 1982, 45, pag. 7—22.
22. Edwards, D. H., Themas, G. D. Journal Fluid Mechanics, 1979, 95: 1, pag. 79—96.
23. Knystautas, R., Guiaro, C. M., Lee, J. H.S., Sulmitras, A. Measurements of Cell Size in Hydrocarbon—Air Mixtures and Prediction of Critical Tube Diameter, Initiation Energy and Detonability Limits, 9 th. Int. Colloq. on Dynamics of Explosions and Reactive Systems (1983).
24. Vasiliev, A. A. Fiz. Gorenia Vzrîva, 1982, 18, 2; pag. 132—136.

Scanned with OKEN Scanner

4.

Explozii în instalațiile tehnologice

În capitolele anterioare, s-au descris exploziile gazelor și pulberilor mai ales în spații largi sau în aer liber. Explozii se produc însă, mai ales în utilajele tehnologice: preîncălzitoare, cuptoare, cazane recuperatoare, reactoare cu flacără pentru fabricarea acetilenei, a acidului clorhidric, a negrului de fum etc. În afara acestora, în reactoarele exoterme, există totdeauna pericolul evoluției adiabatice a reacției (în loc de izotermă) putîndu-se produce explozia utilajului. În cazul acestora, nu este vorba de aprinderea unui amestec combustibil ci de creșterea necontrolată a temperaturii, care mărește brusc presiunea din aparat, producînd distrugerea lui prin explozie. În cele mai mulze cazuri, aceste explozii sînt urmate de incendii sau de explozii secundare.

Cu toate măsurile de siguranță, care se iau pentru protecția acestor utilaje, se întîmplă numeroase accidente. Deși aceste explozii din utilajele tehnologice nu au decît rareori amploarea și urmările exploziilor în norii de vapori explozivi sau a altor explozii în gaze, exemplele de la 4.4.1 și 4.4.5 arată cît de grave pot deveni în anumite situații.

În afară pierderii controlului temperaturii în reactoarele exoterme, o serie de accidente se produc în diverse utilaje tehnologice (coloane, separatoare, rezervoare ș.a.) din cauza instabilității chimice a substanțelor care intervin în proces, așa cum se va arăta în cap. 9.

4.1. EXPLOZII DATORATE REACȚIILOR CHIMICE

Producția chimică industrială de substanțe utile rezultă din transformarea unui produs în altul. Unele reacții de transformare sînt simple și numai în cazuri cu totul izolate sînt obiectul accidentelor, pe cînd altele sînt greu de controlat și pot urma o evoluție periculoasă.

Scanned with OKEN Scanner

De multe ori, chiar cînd se cunosc bine proprietățile substanțelor care participă la reacție, nu se știe totdeauna calea pe care poate să devieze procesul de transformare chimică, din cauza unor mici schimbări de temperatură sau de presiune, ori din cauza unor microimpurități în aparență fără importanță (cum sînt de exemplu oxizii de fier la depozitarea eten sau propen oxidului) și care pot produce explozii cu urmări grave.

Cea mai frecventă cauză a surprizelor în conducerea reactoarelor chimice o constituie variația temperaturii.

4.1.1. Variația vitezei de reacție cu temperatura

Temperatura influențează viteza de reacție, prin intermediul constantei de viteză, după *ecuația lui Arrhenius*:

$$k = Ae^{-E/RT} \qquad (4.1)$$

în care: A este un factor de proporționalitate, caracteristic sistemului, denumit și factor de frecvență, factor sferic sau factor exponențial; E — energia molară de activare.

După ecuația lui Arrhenius, o reacție poate avea loc dacă moleculele care se ciocnesc între ele posedă o energie foarte ridicată, mai mare decît conținutul mediu corespunzător nivelului de temperatură, cantitate denumită energie de activare, E. Deoarece la fiecare creștere cu 10°C a temperaturii de reacție, constanta de viteză k se dublează, aceasta corespunde unei energii de activare de aproximativ 13 000 cal/mol.

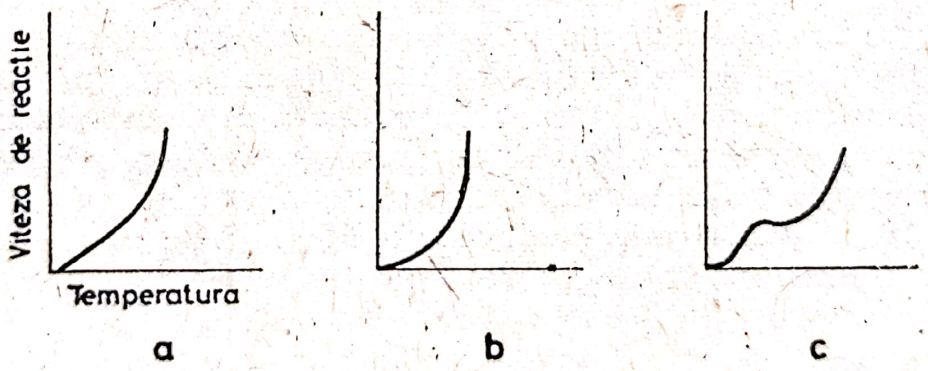


Fig. 4.1. Efectul temperaturii asupra vitezei de reacție:
a—evoluția normală; *b*—reacție explozivă; *c*—reacție însoțită de reacții secundare.

În fig. 4.1 se dau cîteva tipuri de schimbări ale vitezei de reacție cu temperatura. Diagrama din fig. 4.1, *a*, arată o comportare normală, de creștere rapidă a vitezei de reacție cu creșterea temperaturii, iar fig. 4.1, *b*, arată o reacție tipic explozivă, în care creșterea bruscă are loc la punctul de aprindere. În fig. 4.1, *c*, este reprezentat efectul temperaturii

Scanned with OKEN Scanner

asupra vitezei de reacție, în care efectul reacțiilor secundare devine important la creșterea temperaturii (de exemplu arderea cărbunelui) [1, 4].

Dacă se logaritmează ecuația (4.1) se obține:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \tag{4.2}$$

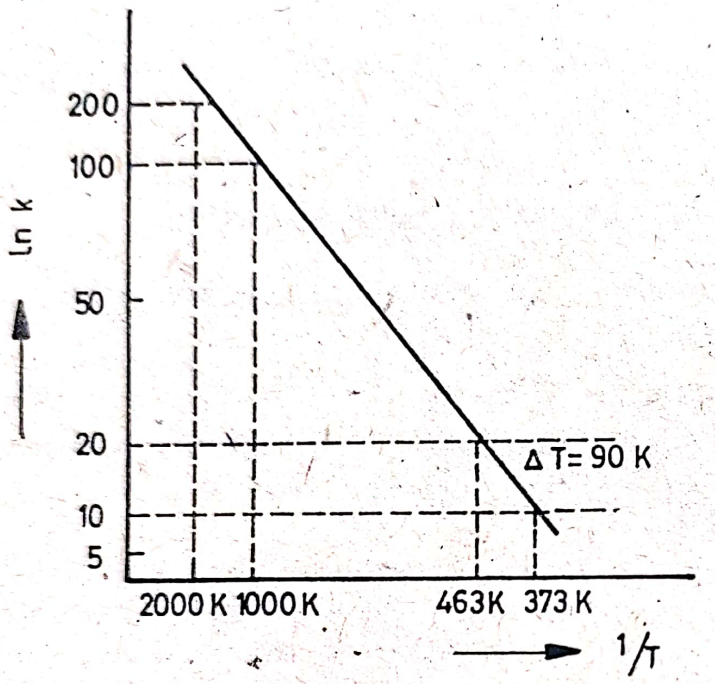


Fig. 4.2. Dependența de temperatură a constantei de viteză a reacției.

Din diagrama $\ln k$ funcție de $1/T$ din fig. 4.2 se observă că reacțiile cu energie de activare mare sînt foarte sensibile la temperatură, pe cînd cele cu energie mică sînt relativ insensibile. De asemenea, sensibilitatea la temperatură este mai mare la temperaturi scăzute, iar factorul de proporționalitate, A, influențează în măsură mică sensibilitatea reacției față de temperatură [4]. Întrucît în ordonată se reprezintă $\ln k$, se vede ușor că, la temperaturi ridicate, este necesară o diferență mare de temperatură pentru dublarea valorii constantei de viteză, pe cînd la temperaturi scăzute, dublarea se produce la o diferență de temperatură de cca 10 ori mai mică.

4.1.2. Variația vitezei de reacție cu conversia

Din expresia vitezei de reacție în unități de concentrație:

$$r = k_c c_A^a c_B^b \tag{4.3}$$

în care: r este viteza de reacție, moli/h, volum;
k_c — constanta de viteză în unități de concentrație;
A și B — concentrațiile lui A și B în moli/volum;
a, b — coeficienții stoechiometrici,

Scanned with OKEN Scanner

se urmărește sensul de variație al funcției $r(c)$. Se constată că $\frac{\partial r}{\partial c} < 0$, ceea ce înseamnă că viteza de reacție scade cu creșterea conversiei. Din această cauză, un reactant adăugat va mări viteza de reacție pe cînd un produs de reacție o va micșora sau va avea cel puțin o influență prin diluție.

La aceleași concluzii se ajunge dacă se examinează influența compoziției inițiale asupra vitezei de reacție. O excepție a acestui rezultat este reacția autocatalitică al cărui specific este că nu demarează pînă cînd nu apare produs în mediul de reacție, care s-o catalizeze.

La conversii mici, viteza de reacție crește cu conversia, în timp ce la conversii ridicate scade. Expresia de viteză a reacției autocatalitice este:

$$r = kc_1c_2 \qquad (4.4)$$

și are un maxim cînd cele două concentrații sînt egale.

4.1.3. Efectul temperaturii și presiunii asupra conversiei

În general, temperatura influențează favorabil conversia, și prin, creșterea ei se compensează scăderea concentrației reactanților, astfel ca viteaza să rămînă relativ constantă.

În sistemele de reacție în fază gazoasă, efectul principal al măririi presiunii este creșterea concentrației — pe unitatea de volum de reacție — și ca urmare, crește și viteza de reacție.

4.2. STABILITATEA TERMICĂ ȘI SENSITIVITATEA PARAMETRICĂ A REACTOARELOR EXOTERME

Se spune că un sistem este stabil, cînd aplicîndu-i o perturbație oarecare, care nu-i modifică configurația, după încetarea perturbației sistemul tinde să revină la configurația inițială.

Între metodele de verificare a stabilității se citează:

— *Metoda perturbației.* Se aplică reactorului o perturbație oarecare (de exemplu crește temperatura mediului de răcire ș.a.). Dacă reactorul este capabil să revină la starea inițială după încetarea perturbației, sau găsește un alt regim de funcționare stabil, reactorul prezintă stabilitatea funcțională.

— *Metoda funcțiilor Liapunov* (a doua metodă a lui Liapunov). Potrivit acestei metode, se caută o *funcție Liapunov* care permite delimi-

tarea unei frontiere în spaţiul fazelor sistemului cercetat; frontiera precizează limitele de stabilitate ale sistemului atunci cînd acesta este deplasat din situaţia sa iniţială. Există trei situaţii de stabilitate: stabilitate, în care sistemul evoluează după o traiectorie care-l situează în apropierea originii, stabilitate asimptotică, în care sistemul revine în origine şi instabilitate, cînd sistemul se depărtează de origine [4].

4.2.1. Reactoare adiabatice

Aceste reactoare prezintă zone de instabilitate termică într-o regiune precisă a conversiei relative, $\zeta\left(\zeta = 1 - \frac{c_A}{c_{A_0}}\right)$ şi temperaturii, T. Viteza de reacţie, r, descrie un traseu adiabatic, reprezentat în fig. 4.3 în funcţie de $\zeta(T)$. Între B şi C se află domeniul de instabilitate [6].

Criteriul de stabilitate se poate formula:

$$\frac{r}{\zeta} > \left[\frac{dr}{d\zeta}\right]_{ad} \tag{4.4}$$

Criteriul diferenţial, al modului de lucru adiabatic se defineşte astfel:

$$\left[\frac{dr}{d\zeta}\right]_{ad} \cdot \frac{dr}{d\zeta} + \frac{c_{A_0}\Delta H}{c_p \rho} \cdot \frac{\partial r}{\partial T} \tag{4.5}$$

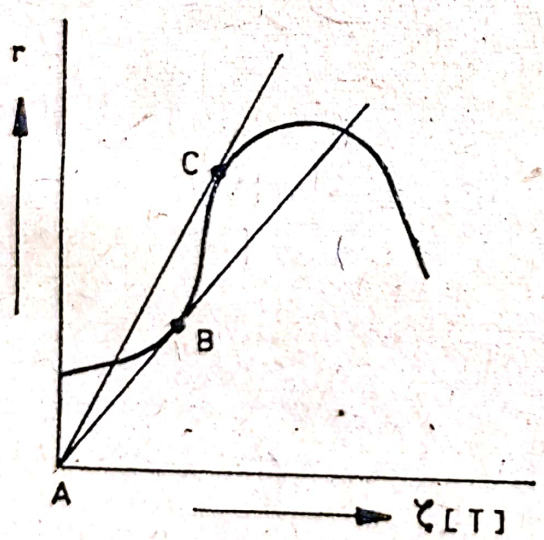


Fig. 4.3. Reprezentarea vitezei de reacţie funcţie de conversia relativă $\left(\zeta = 1 - \frac{c_A}{c_{A_0}}\right)$ într-un reactor R cu funcţionare adiabatică, B şi C corespund domeniului de instabilitate [4].

Reactorul care se află în domeniul de stabilitate (B—C) are tendinţa ca la o mică perturbaţie să se deplaseze dincolo de punctele stabile static, B şi C (dar care dinamic sînt puţin stabile), dar perturbaţiile sînt numai slab amortizate.

Reactoarele tubulare adiabatice fără amestecare inversă nu pot să fie instabile [6].

Scanned with OKEN Scanner

4.2.2. Reactoare cu răcire și agitare

La aceste reactoare se pot stabili cu ușurință criteriile de stabilitate. Reprezentînd căldura produsă, respectiv căldura preluată prin răcire în funcție de temperatură (fig. 4.4) se obține o curbă în formă de

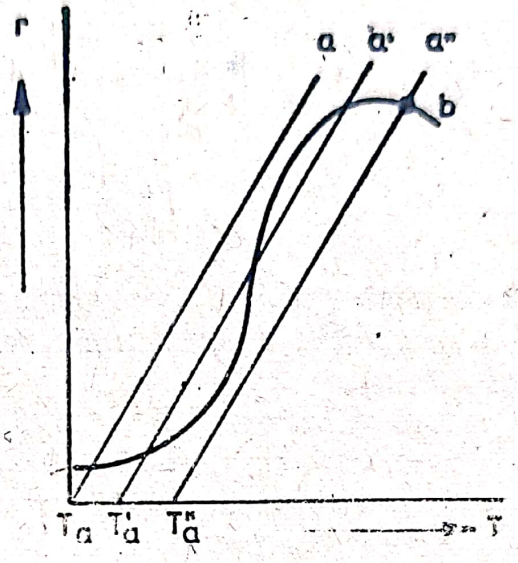


Fig. 4.4. Căldura generală (b) și căldura preluată (a, a', a'') de agentul de răcire cu temperatura, T_a; $T_{a'}$; $T_{a''}$; într-un reactor R cu manta de răcire.

S pentru căldura reacției exoterme ireversibile (b) și dreptele a, a', a'' pentru căldura preluată [7].

Punctul de intersecție al dreptei a' cu b este punctul de instabilitate.

A r i s și A m u n d s o n [6] au arătat că acest criteriu este necesar dar nu și suficient. Ei au stabilit un criteriu de stabilitate de forma:

$$1 + \frac{1}{Q_m c_p}\left[\frac{dQ}{dT}\right] > \frac{\dfrac{\bar{\tau}_c \Delta H}{\rho c_p}\left[\dfrac{\partial r}{\partial T}\right]}{1 - \dfrac{\bar{\tau}_c}{c_{A_0}}\left[\dfrac{\partial r}{\partial \zeta}\right]_0} \qquad (4.6)$$

în care: Q_m este debitul masic, kg/s; $\bar{\tau}_c$ — timpul mediu de contact; indicele s — se referă la starea staționară.

Prin mărirea lui $[dQ/dT]_s$ se poate trece dintr-o stare instabilă într-una stabilă.

4.2.3. Sensitivitatea parametrică

Există reacții care, la mici variații ale unor parametri funcționali, în anumite domenii ale acestora, au salturi mari ale temperaturii maxime, care se apropie de temperatura adiabatică de reacție. Între parametrii

Scanned with OKEN Scanner

funcționali prin a căror variație mică se obțin salturi mari ale temperaturii de reacție, se enumeră: temperatura agentului de răcire, concentrația inițială a reactanților, temperatura de intrare a reactanților în reactor etc. [8].

În asemenea cazuri, de creștere bruscă a temperaturii de reacție, la mici variații ale unui parametru funcțional, se spune că reactorul are sensitivitate parametrică. În fig. 4.5, *a* și *b* se scoate în evidență fenomenul, pentru reacții destul de simple din punct de vedere cinetic, ca de exemplu:

$$r(c, T) = k_0 c \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{4.7}$$

la care, la o mică variație a temperaturii fluidului de răcire, de exemplu cu 2—5 K, se obțin creșteri ale temperaturii de reacție de 60 pînă la 80 K (fig. 4.5, *a*).

De asemenea, în cazul fig. 4.5, *b*, o creștere a concentrației reactantului de alimentare, c_0, de la 0,020 pînă la 0,025, conduce la un salt de temperatură de reacție de 60°C similar cu cel precedent.

Maximele de temperatură din reactor, care se produc mai ales la reactoarele catalitice tip fascicul tubular se numesc *vîrfuri calde*.

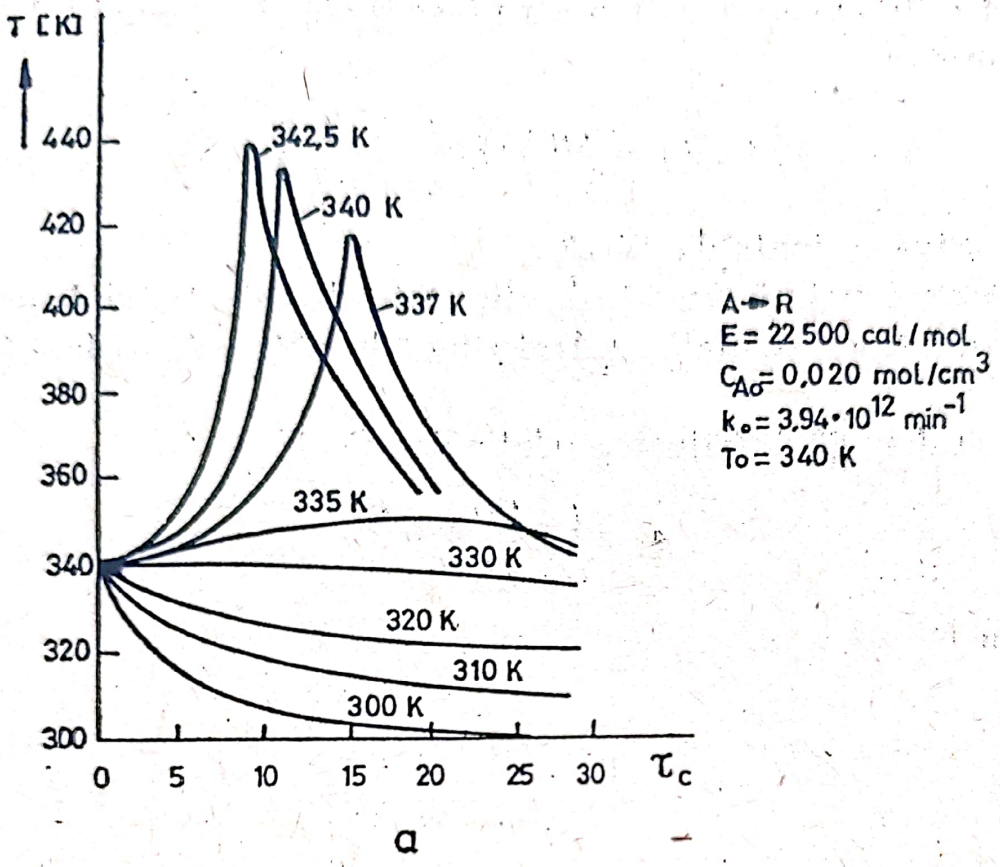
Urmările formării acestor maxime de temperatură pot fi grave, deoarece conduc la distrugerea catalizatorului, degenerarea reacției în combustie totală, topirea reactorului, explozii etc. Din această cauză, determinarea criteriilor de sensitivitate parametrică prezintă importanță pentru proiectarea reactoarelor.

Profilele de temperatură senzitive, care prezintă un maxim accentuat (vîrf cald) se produc în reactoarele cvasidiabatice; profilele nesenzitive se produc în reactoarele cvasiizoterme, au un maxim neaccentuat, aproape plat [4]. Criteriile de sensitivitate parametrică se bazează pe stadiul proprietăților geometrice ale profilelor de temperatură.

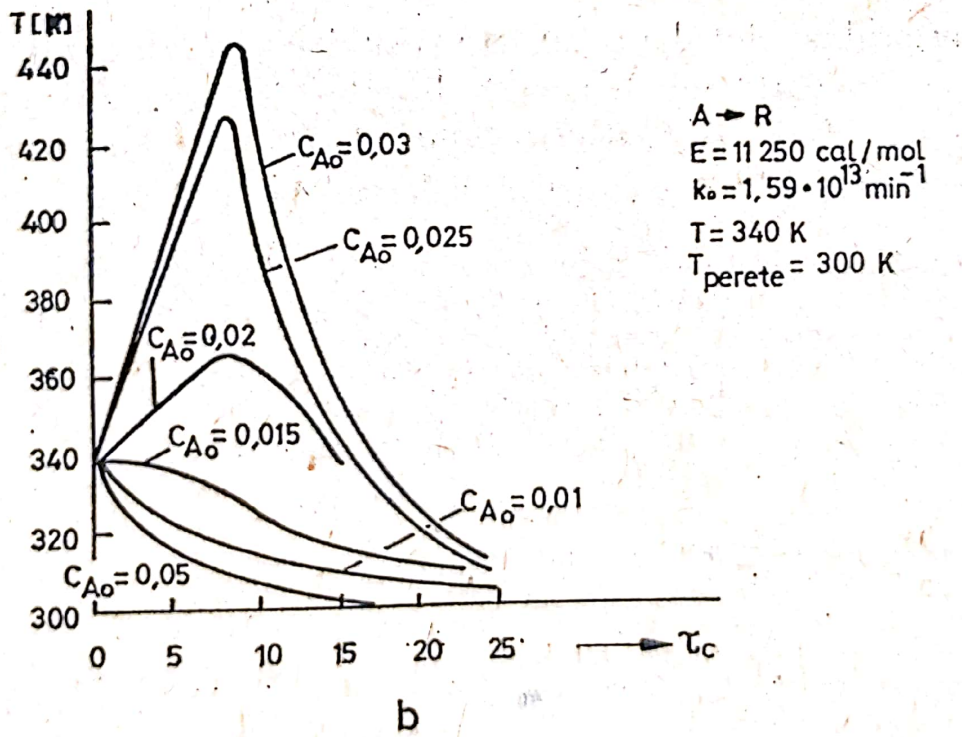
Pentru reactoarele cu sensitivitate parametrică, în intervalul dinainte de maxim, criteriul de sensitivitate parametrică este: $\frac{d^2T}{dz^2} > 0$ iar pentru reactoarele nesenzitive: $\frac{d^2T}{dz} < 0 \left(\text{iar } \frac{dT}{dz} > 0\right)$ înainte de maxim.

Se găsesc la limita de sensitivitate, reactoarele cu un profil de temperatură, care satisfac într-un punct dinainte de maxim, condițiile:

$$\frac{d^2T}{dz^2} = \frac{d^3T}{dz^3} = 0 \quad \left(\text{cu } \frac{dT}{dz} > 0\right). \tag{4.8}$$



a



b

Fig. 4.5. Temperatura de reacție în funcție de:
a — temperatura agentului de răcire; *b* — concentrația de intrare [8];

Scanned with OKEN Scanner

Acest criteriu corespunde pentru reacții ale căror ecuații de viteză sînt de forma:

$$r(c, T) = kf(c) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{4.9}$$

în care k este constanta de viteză.

Se găsesc ecuații în funcție de viteza sau de potențialul de generare a căldurii din reacție (notată cu A) și viteza de schimb de căldură (notată cu B).

Pentru A se dă următoarea relație de calcul:

$$A = \frac{(-\Delta H)\, c_{A_0} E}{c_p R T_e^2} \tag{4.10}$$

iar pentru B:

$$B = \frac{\dfrac{KS}{V_R} c_{A_0} \exp\left(\dfrac{E}{RT_e}\right)}{c_p \cdot p \cdot f(c_{A_0})} \tag{4.11}$$

în care T_e este temperatura fluidului de răcire și S — secțiunea de trecere dintre tuburile cu catalizator.

Cu ajutorul acestor doi parametri și cu diagrame ca cea din fig. 4.6 se calculează valoarea lui A, iar din diagrama în funcție de ordinul de reacție, se calculează B/A, pentru limita de stabilitate.

Din valoarea lui B se calculează diametrul țevii de reacție.

Exemplu de calcul. Folosirea reactoarelor izoterme, cu catalizatorul în interiorul țevilor unui fascicul tubular răcit, este indicată la fabricarea anhidridei ftalice, maleice etc. Termostatarea se face cu săruri topite, în circulație (cu o pompă imersată) printre țevile fasciculului tubular cu catalizator și printre țevile unui al doilea fascicul tubular, imersat în centrul reactorului care răcește sărurile, generînd abur.

Ecuația de viteză a reacției catalitice de oxidare a naftalinei cu aer este

$$r = kc \text{ exp. } (-E/RT)$$

în care: c este concentrația naftalinei în amestecul de reacție: c_0 — concentrația inițială a naftalinei față de aer este de circa 6% respectiv, $c_0 = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$ kmoli/m^3; E — energia de activare; $E = 27\,000$ kcal/kmol; k — constanta de viteză, $k = 11{,}5 \cdot 10^{12}$ h^{-1}; r — viteza de reacție în moli/m^3 catalizator și oră; $H = 428\,000$ kcal/kmol; t_0 — temperatura de intrare, 420°C; $d_p = 3$ mm; $w_g = 4$ m/s, viteza gazului în țevile reactorului (la limita superioară admisă în straturile de catalizator).

Să se determine diametrul țevilor de reacție, D_R, pentru care în condițiile de mai sus, reactorul nu prezintă sensitivitate parametrică.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare : Coeficientul de transfer de căldură de la gaz la perete, se poate calcula cu *formula lui Lewa :*

$$\alpha_1 = 3{,}6\,\frac{\lambda}{d_p}\left(\frac{d_p G}{\mu}\right)^{0{,}365}$$

în care λ este coeficientul de conducție termică a fluidului (kcal/m · h · °C); G — debitul masic, (kg/m² · h); μ — viscozitatea fluidului (kg/m · h).

Această formulă este valabilă pentru $d_p/D_R \geqslant 1/3$.

Rezultă $\alpha_1 \approx 300$ kcal/m² · h · °C, iar $K = 250$ kcal/m² · h · °C.

Viteza de reacție:

$$r = 1{,}1 \cdot 10^{-4} \cdot 11{,}5 \cdot 10^{12} \cdot e^{\frac{-27\,000}{1{,}98 \times 693}} = 4{,}32 \text{ k moli/m}^3 \text{ cat} \cdot \text{h}.$$

Cu ajutorul ecuației (4.10) se calculează A:

$$A = \frac{428\,000 \cdot 1{,}1 \cdot 10^{-4} \cdot 27\,000}{0{,}404 \cdot 1{,}98 \cdot 420^2} \cong 9$$

Relația de oxidare a naftalinei fiind considerată de ordinul unu, din diagrama din fig. 4.6 pentru $A = 9$ se găsește în ordonată $B/A = 1{,}55$, de unde $B = 14$.

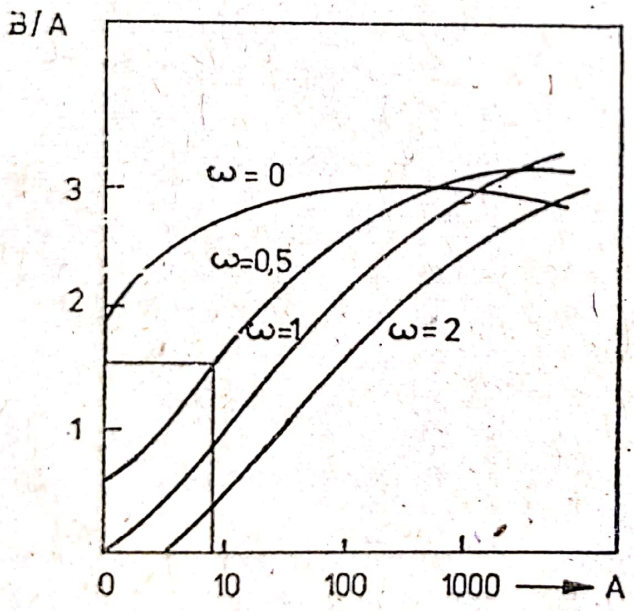


Fig. 4.6. Valoarea raportului B/A în funcție de A, din ecuația (1.54) și de ordinul de reacție ω.

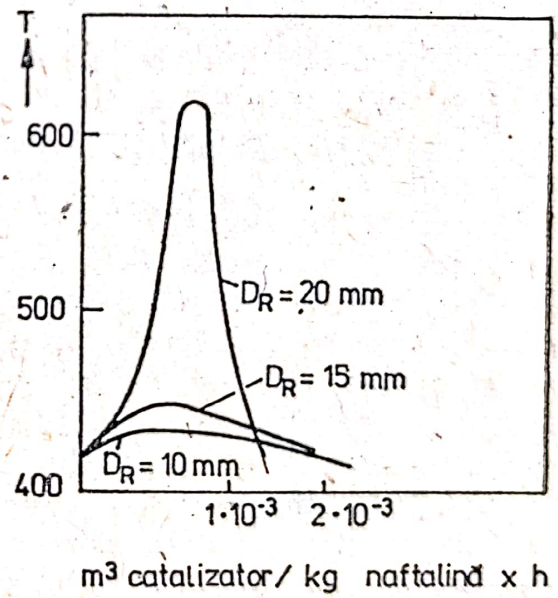


Fig. 4.7. Sensivitatea parametrică a reactorului de anhidridă ftalică, la creșterea diametrului țevilor de reacție, D_R.

Înlocuind în expresia care dă valoarea lui B (relația 4.11) se găsește $D_R = 15$ mm, ceea ce corespunde cu ipoteza de mai sus, $d_p/D_R = 1/3$. Cînd diametrul țevilor depășește 15 mm, reactorul prezintă sensitivitate parametrică, așa cum se vede din fig. 4.7.

Scanned with OKEN Scanner

4.3. FLEXIBILITATEA FUNCȚIONALĂ ȘI PARAMETRICĂ A APARATELOR ȘI INSTALAȚIILOR

Instalațiile și utilajele (mai ales reactoarele) se proiectează cu o anumită flexibilitate, care se poate crea și pe parcursul funcționării, o dată cu cîștigarea unor cunoștințe noi, pentru a evita riscurile unor accidente [4].

Flexibilitatea funcțională este necesară mai ales din cauza necunoașterii din faza inițială de proiectare a oscilațiilor de calitate a materiilor prime, a cerințelor de calitate, a funcționării la diverse capacități diferite de cea nominală etc., precum și la eventuale modificări, pentru a fabrica alte produse.

Flexibilitatea parametrică (în condiții de risc) se ia în considerare la proiectare, în funcție de potențialul de pericole care pot apărea în funcționare, pe baza analizei critice a condițiilor de implementare.

4.3.1. Flexibilitatea parametrică

Instalațiile și reactoarele (cuptoarele industriale, focarele etc.) trebuiesc proiectate în așa fel încît, prin variația inerentă, în limite rezonabile a unor parametri, să nu se modifice stabilitatea funcțională, reacțiile exoterme putînd lua o evoluție adiabatică, și conducînd la explozii, incendii ș.a.

Utilajele nu se proiectează pentru cazurile extreme, deoarece ori este imposibil ca acestea să se realizeze tehnic, ori cheltuielile de investiții devin prea mari. Pentru cazurile extreme nu există de fapt flexibilitate; în aceste situații se iau măsuri de siguranță prin automatizare. Aceste măsuri sînt și ele extreme, de exemplu oprirea automată a reactorului la o evoluție periculoasă a unui parametru, cum ar fi: lipsa apei de răcire, imposibilitatea reglării raportului, creșterea rapidă a temperaturii, a presiunii etc.

Pentru celelalte cazuri de funcționare în condiții care pot trece în cele extreme, aparatele (reactoarele) trebuiesc proiectate de la început cu o anumită flexibilitate; evitarea sensitivității parametrice, diluarea catalizatorilor, păstrarea vitezelor de siguranță împotriva întoarcerii flăcărilor, blocarea alimentării reactanților și urmarea unei proceduri comandate automat de un program (de exemplu la aprinderea focului în cuptoare) ș.a.

Flexibilitatea parametrică delimitează o zonă de funcționare, stabilă termic, neafectată de sensitivitatea parametrică sau de limitele periculoase. Măsurile de siguranță acționează după aceste zone.

Scanned with OKEN Scanner

4.4. CAZURI DE INCENDII, EXPLOZII SAU DETONAȚII DIN INSTALAȚIILE INDUSTRIALE

Evoluția explozivă a unor reacții chimice nu se produce numai în reactoare, care sînt prevăzute în general cu sisteme de autostabilizare, ci și în alte aparate cum sînt: coloanele de distilare, depozitele de produse, separatoare, transportoare, mijloacele de transport, conducte etc.

În cele ce urmează, vor fi descrise unele accidente produse în industrie, după o anumită sistematizare pe cauze, neexhaustivă, deoarece multitudinea exploziilor din instalațiile existente nu permite decît o exemplificare, și nicidecum o enumerare.

În ultimii 25 ani, accidentele s-au mărit considerabil ca număr și ca violență. O serie de surse de literatură constată însă și un fapt pozitiv, anume că rapoartele tehnice asupra cauzelor producerii accidentelor au devenit foarte realiste, arătînd în mod deschis greșelile și cauzele producerii exploziilor și făcîndu-se cunoscut în toată lumea, fie prin trimiterea (benevolă sau la cerere) a lor la uzinele similare, fie publicîndu-se în revistele de specialitate (nu numai ca anunțuri ci ca desfășurare, mod de acționare în timpul și după explozii, măsurile luate pentru prevenirea lor etc.) [3].

4.4.1. Explozie după ruperea discului la un reactor de polimerizare în masă a stirenului

La instalația Monsanto din La Salle-Quebec Canada, care producea polistiren prin polimerizarea în masă, în mai multe linii, s-a produs în anul 1966 o explozie care a omorît 11 oameni și a distrus complet instalația și sala de comandă.

Un operator a anunțat pierderea controlului temperaturii la unul din reactoare, cele trei înregistratoare de temperatură sărind mult peste limita admisă.

S-a dat dispoziție de golire la haldă, dar la scurt timp după începerea golirii, discul de rupere al reactorului de polimerizare s-a rupt. Conducta de evacuare care conducea vaporii de stiren după ruperea discului, evacua produsul deasupra acoperișului etajului trei al clădirii care adăpostea instalația de polimerizare.

Personalul de exploatare a constatat însă că la nivelul polimerizatoarelor au început să iasă violent ceață și vapori de stiren (la et. II) și acestea au început să coboare pe casa scărilor și să umple și etajul inferior. În exterior au constatat că ieșeau vapori pe acoperișul clădirii și

Scanned with OKEN Scanner

la haldă. După scurt timp au stabilit că întreg conținutul reactorului a fost evacuat.

Deși operatorii au fugit la cca 40 m de corpul de fabricație, 11 dintre ei au fost omoriți pe loc cînd s-a produs explozia clădirii.

Cauza aprinderii amestecului stiren-aer din clădire nu a fost stabilită, dar pătrunderea vaporilor în clădire nu a putut să se facă din afară. Cel mai probabil este spargerea vizorului de pe autoclavă, din cauza șocului mecanic și termic (sticla vizorului nu era termorezistentă) care a permis evacuarea în hala de fabricație a conținutului reactorului. Acest vizor permitea să se vadă starea discului de rupere de pe reactor, și era amplasat puțin deasupra flanșei de montaj a discului, pe conducta de evacuare deasupra acoperișului.

4.4.2. Explozia ciclohexanului la Flixborough în 1974 [9, 10]

În acest accident și-au pierdut viața 28 de oameni iar pagubele au fost de peste 100 milioane dolari.

Oxidarea ciclohexanului cu aer se făcea în 6 reactoare montate în serie. Unul din reactoare a trebuit să fie demontat pentru reparație și în locul său a fost montată o conductă de legătură cu diametrul de 500 mm, între reactoarele învecinate, suportată temporar pe o schelă.

Instalația de oxidare funcționa la temperatura de 145°C și 9 bari, și conținea o mare cantitate de ciclohexan. Conducta (provizorie) de legătură s-a rupt, și, pînă la producerea exploziei, au ieșit în atmosferă circa 50 t ciclohexan, din care 10—20 au fost arse în timpul exploziei (nu a fost detonație). S-a creat o presiune în mediul exterior, de 1,5—2 bari, care a produs daune importante.

Au fost purtate o serie de discuții dacă a fost detonație sau explozie, majoritatea specialiștilor apreciind că a fost explozie.

4.4.3. Explozia propilenei scăpate din sistemul de distilare al unei instalații de cracare catalitică

Într-o instalație de cracare catalitică, în sistemul de concentrare al propilenei (care producea propilenă de 92—94% restul fiind propan) s-a produs o scăpare masivă de propilenă (cel puțin 1 tonă) care s-a împrăștiat cu repeziciune în atmosferă, formînd un nor de amestec exploziv. Explozia care s-a produs la mai puțin de 2—3 minute de la începerea eșapării propilenei în atmosferă, a omorît 11 operatori și a produs pagube importante, atît din cauza presiunii create, cît și din cauza incendiului care a urmat.

Scanned with OKEN Scanner

Cum în zonă existau mai multe cuptoare, cu foc deschis, deşi fuseseră stinse după începerea scăpărilor de propilenă, dar erau la temperatură mult peste cea de aprindere a amestecului propilenă-aer, nu s-a pus problema sursei de iniţiere.

Cauza scăpărilor de propilenă s-a presupus a fi datorată unei funcţionări defectuoase a supapei de siguranţă care a produs în mai multe rînduri vibraţii în sistemul de golire spre conducta de falcă. Din cauza vibraţiilor şi a unei suportări necorespunzătoare a sistemului de conducte, una din ele s-a rupt şi a permis eşaparea în atmosferă a unor cantităţi necontrolate de propilenă.

4.4.4. Nori de vapori combustibili [17]

În cele 3 accidente descrise mai înainte, (4.4.1 — 4.4.3) vaporii de hidrocarburi scăpaţi din instalaţii, din diverse motive, s-au amestecat cu aerul şi au format „nori de vapori explozivi" care prin aprindere au produs deflagraţii soldate cu victime şi pagube materiale importante.

Scăparea în atmosferă a unor substanţe inflamabile, urmată de aprinderea lor, poate produce o mare varietate de efecte termice şi explozive.

Cel mai simplu caz este cel al unui foc continuu, produs de aprinderea combustibilului la punctul de scăpare, care arde cu o viteză constantă pînă cînd curgerea este întreruptă sau focul este stins. Cea mai mare pagubă este produsă de radiaţia termică, deoarece căldura de ardere produce distrugeri şi în vecinătăţi şi arsuri personalului suprins în zonă.

Dacă vasul care conţine substanţa combustibilă (lichide, gaze lichefiate, gaze comprimate etc.) este învăluit de flăcări, atunci rezistenţa mecanică a pereţilor scade şi poate exploda, împrăştiind substanţa combustibilă aprinsă, pe suprafeţe mari. Aceasta produce o radiaţie termică intensă şi periculoasă, cu distrugeri de instalaţii şi accidente umane.

Gazele sau vaporii inflamabili care pot scăpa dintr-o instalaţie din diferite cauze (rupturi de conducte, spargeri de utilaje, reacţii necontrolate etc.) neaprinse la locul scăpării, pot produce accidente diferite şi deseori cu mult mai mari decît cele precedente.

Dacă gazele sau vaporii combustibili nu se aprind la sursa de scăpare, funcţie de compoziţie, caracteristicile fizice, condiţiile atmosferice se deplasează sub forma unui nor, la diverse distanţe, pînă cînd o sursă oarecare îl aprinde. Aprinderea produce arderea cu viteze mari şi fronturi de flacără largi, explozia care are loc creează suprapresiuni locale, care distrug instalaţiile şi accidentează grav personalul aflător în zonă [3].

Scanned with OKEN Scanner

4.4.4.1. **Formarea norilor de vapori combustibili.** Dacă într-o instalație care lucrează cu gaze sau gaze lichefiate combustibile, se produce o scăpare mare (de exemplu de 0,2—3 t/min) din diverse motive de felul celor menționate mai înainte, atunci gazul sau vaporii care expandează în aer liber se acumulează deasupra instalației, mai ales cînd nu sînt curenți de aer, se amestecă cu aerul, în anumite zone în limitele de ardere, formînd așa-numiții nori de vapori explozivi. Acești nori pot fi observați uneori cu ochiul liber, dacă sînt formați din gaze lichefiate, deoarece prin evaporare gazele lichefiate se răcesc și ajungînd în atmosferă, condensează împreună cu vaporii de apă, formînd o ceață.

Este important de arătat că atunci cînd se produce o crăpătură într-un vas care conține gaze lichefiate, o rupere de racord, o scurgere printr-un ventil defect sau uitat deschis, pe partea de vapori, nu întreaga cantitate de gaze lichefiate se evaporă, ci numai cea pe care energia internă a lichidului o poate evapora:

$$g = \frac{G \cdot c_p \cdot \Delta t}{L_v}$$

în care: g este greutatea lichidului care se evaporă;
G — greutatea lichidului din vas;
c_p — căldura specifică a gazului lichefiat;
Δt — diferența între temperatura lichidului din vasul de presiune și temperatura sa de fierbere la presiunea atmosferică;
L_v — căldura latentă de vaporizare.

Ținînd seama și de celelalte surse de căldură, a vasului, a izolației etc., o cantitate din gazul lichefiat, care depășește 50%, se evaporă și formează norii de vapori explozivi.

În general, norii de vapori explozivi pot fi formați din gaze mai ușoare ca aerul (metan, amoniac de exemplu), dar explozia lor este mai rară, deoarece ele se ridică în straturile superioare sau se împrăștie repede. Gazele lichefiate sau puternic refrigerate, cu greutatea specifică apropiată de cea a aerului sau mai mare (etan, etenă, acetilenă, propan, propenă, butan, butene, butadienă ș.a.) formează cei mai mulți nori de vapori explozivi. În sfîrșit, și lichidele calde sub presiune, cu puncte de fierbere mai mici de 100°C, pot forma nori de vapori explozivi; în această categorie intră ciclohexanul, solvenții, unii alcooli etc. [9].

Pericolul cel mai mare de formare a norilor de vapori explozivi îl prezintă hidrocarburile C_2—C_6 și în special gazele lichefiate C_3—C_4, lichidele combustibile cu temperaturi de fierbere scăzute și volatilități ridicate, apoi gazele combustibile exceptînd hidrogenul. În legătură cu explozia norilor formați din lichide combustibile, se precizează că o parte din nori pot fi vapori și/sau ceață și aer, altă parte, lichid fin pulverizat, în amestec cu aerul [15].

Scanned with OKEN Scanner

Explozii ale unor nori de pulberi combustibile nu sînt menționate în literatură. Totuși, explozii secundare ale unor amestecuri de pulberi combustibile cu aerul, formate în halele industriale ca urmare a dispersiei pulberilor depuse în timpul funcționării, pe utilaje, conducte, pereți, etc., după prima explozie, sînt menționate ca a doua explozie sau explozii secundare.

4.4.4.2. **Aprinderea norilor de vapori combustibili.** Există numeroase surse de aprindere a norilor de vapori combustibili, ca de exemplu de la cuptoare, de la electricitatea statică, scîntei, supraîncălziri ale utilajelor dinamice în diverse locuri, izolație imperfectă a unor conducte cu temperatură peste cea de aprindere a amestecului ș.a. Sigur este că peste 95% din norii de vapori explozivi formați, s-au aprins, așa cum rezultă din analiza a peste 175 cazuri; probabilitatea ca odată norii de vapori explozivi formați să nu se aprindă, este foarte mică [3, 15].

4.4.4.3. **Deflagrații și detonații în norii de vapori combustibili.** Deflagrația sau explozia se propagă ca o undă de combustie, cu viteză subsonică, susținută de energia reacției chimice, pe cînd detonația este susținută tot de energia reacției chimice, într-o undă de șoc puternic comprimată, care se propagă cu o viteză de 700—2200 m/s. De obicei trecerea la unda de șoc se face după ce s-a produs deflagrația, ambele treceri, de la combustie la deflagrație și de la deflagrație la detonație producîndu-se cu o detunătură. Trecerea la diverse trepte de viteză de ardere se face după ce flacăra a parcurs o anumită distanță, respectiv după ce a fost depășit timpul de inducție (v. subcap. 3.8).

La arderea normală, amestecul combustibil curge spre frontul flăcării cu o viteză apropiată de cea de ardere. În norii de vapori combustibili, frontul flăcării înaintează în masa de gaze combustibile, cu o viteză mare, ca o undă sferică, producînd un efect termic și prin el compresia mediului, care, în epicentru poate depăși 70 kPa, descrescînd apoi cu distanța. Presiunile de peste 35 kPa sînt periculoase pentru oameni, presiunile mai mari distrug clădirile și instalațiile tehnologice, făcînd victime din personalul aflat în zonă. În fig. 4.8 este dată variația presiunii cu distanța față de epicentrul exploziei [11].

În ultimii ani s-a pus tot mai des întrebarea dacă o anumită explozie produsă într-un nor de vapori explozivi a fost deflagrație sau detonație. Majoritatea părerilor converg spre faptul că o detonație în nori de vapori combustibili, prin aprindere comună, este un fapt incredibil [16] în absența unei aprinderi cu un exploziv foarte puternic și în cantitate de peste 100 grame. De altfel, martori oculari avizați arată că după aprindere au auzit în toate cazurile o singură detunătură (cea de la com-

Scanned with OKEN Scanner

bustie la deflagrație) și nu și pe cea de a doua (de la deflagrație la detonație) [9].

Transformarea deflagrației în detonație este posibilă în anumite condiții speciale de accelerare a vitezei de ardere, prin crearea unei turbulențe ridicate. Asemenea turbulențe se creează în tuburi cu obstacole echidistante sau cu spirale montate în lungul tubului, (v. cap. 3) [16].

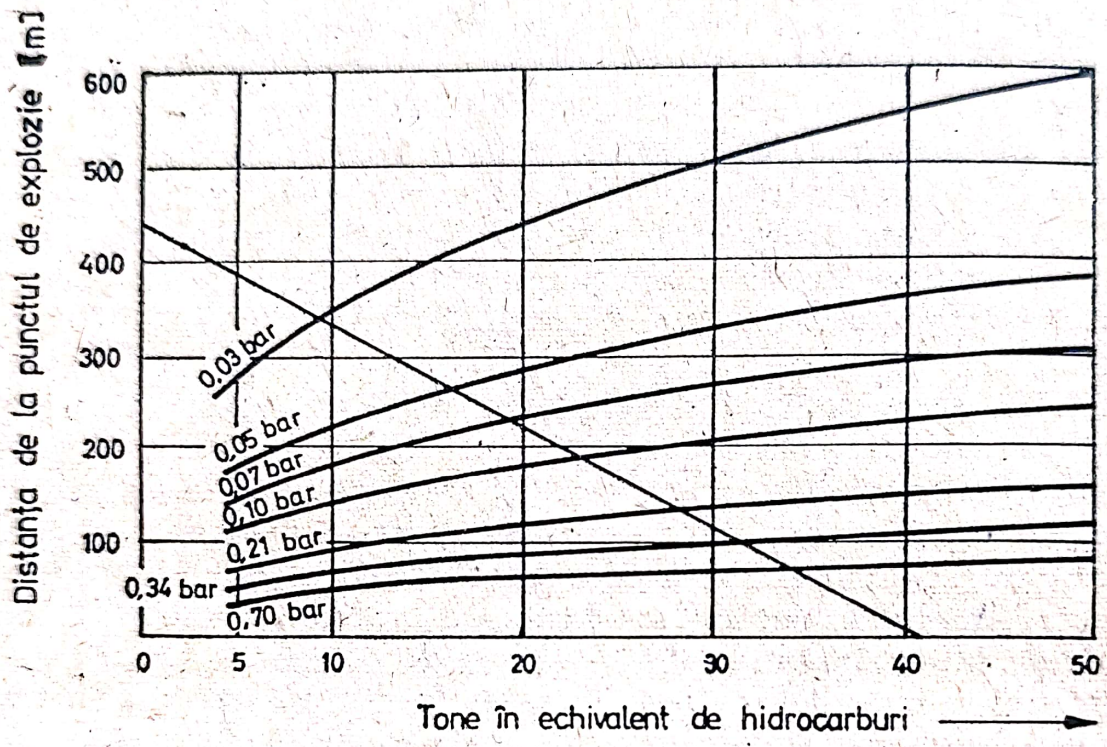


Fig. 4.8. Presiunea maximă de explozie la diferite distanțe de punctul de explozie (eficiența 2%).

Nu se cunosc metode de accelerare a vitezei de ardere a flăcării în norii de vapori combustibili, cu excepția injecției unei flăcări puternice în nor, aprinderii cu un exploziv puternic, întîlnirea undei de deflagrație cu un paravan sau variante ale acestora.

4.4.4.4. **Efectele deflagrației norilor de vapori explozivi.** Se consideră deosebit de periculoase deflagrațiile norilor de vapori, care conțin între 5 și 50 t hidrocarburi. Sub limita inferioară, intensitatea exploziei este mică, deoarece numai circa 2% din întreaga cantitate de hidrocarbură arde, iar peste 50 t, scăparea fiind așa de mare, amestecarea hidrocarburii cu aerul este anevoioasă și efectul de suprapresiune mai scăzut [11].

În centrul undei de deflagrație, presiunea poate depăși 70 kPa timp de 20 ms, apoi descrește cu distanța astfel că la 200 m, indiferent de greutatea hidrocarburilor din norul de vapori, suprapresiunea nu depășește 10 kPa. Suprapresiunile mai mari de 10—20 kPa sînt peri-

culoase pentru oameni iar pe o rază de 200 m din centrul exploziei, conductele se rup sau sînt deformate, același lucru se întîmplă cu rezervoarele și cu vasele de depozitare, izolațiile termice și acoperișurile halelor deschise sînt smulse, clădirile dărîmate. În general, explozia este urmată de incendii care practic distrug instalațiile, aprind rezervoarele, deformează unele utilaje, avariază estacadele, provocînd a doua aprindere a substanțelor combustibile, care se scurg din conductele și din vasele rupte. Din cauza exploziilor ulterioare și a incendiilor ce apar în numeroase puncte, intervențiile echipelor de salvare și de stins incendii sînt anevoioase [3].

4.4.4.5. **Măsurile care trebuiesc luate la proiectarea, construcția și exploatarea instalațiilor care lucrează cu substanțe capabile să formeze nori de vapori explozivi.** În cele 177 cazuri de formare de vapori explozivi, menționate în literatura de specialitate [15], au fost identificate peste 30 substanțe organice care au format nori de vapori, mai ales hidrocarburile C_2—C_6 și dintre acestea cele mai periculoase sînt hidrocarburile C_3—C_4. Puține cazuri de explozii de gaz metan (chiar lichefiat) sau de hidrogen sînt menționate în literatură. De asemenea, nu se menționează nici o măsură, ca odată norul de vapori explozivi format, deflagrația să poată fi evitată. Acesta este încă un domeniu de cercetare, care ar putea conduce în următorii ani la găsirea unor soluții salvatoare pentru disiparea norilor, inhibarea aprinderii și în ultimă instanță evitarea producerii deflagrației.

Toate măsurile care se preconizează în prezent, se referă la construcția unor instalații cu materiale de cea mai bună calitate, care să evite scăpările de vapori, cu execuție îngrijită și atent controlată, cu distanțe între obiecte mai mari decît cele de pînă acum și cu clădiri cu rezistență ridicată la suprapresiuni, precum și cu sisteme eficiente pentru alarmarea personalului.

În cele ce urmează, se va încerca o sistematizare a acestor măsuri, pe baza experienței cîștigate și a diverselor propuneri din normative, literatura de specialitate, studii de caz etc.

— *Zonarea și distanțele în interiorul și față de vecinătățile instalației.* Aceste măsuri sînt destinate evitării sau diminuării pierderilor în vecinătăți, cînd într-o instalație se produce o deflagrație în norul de vapori explozivi. Nici distanțele mai mari dintre instalații nu reprezintă totdeauna o certitudine de evitare a accidentelor în vecinătăți, deoarece formarea norului nu este dependentă numai de cantitatea de substanță scăpată în atmosferă ci și de locul accidentului, poziția sa în plan și pe verticală, de condițiile meterorologice (mai ales de vînt) durata între începutul pierderilor de vapori și aprinderea norului ș.a.

Scanned with OKEN Scanner

Reglementările naționale de prevenirea incendiilor stabilesc distanțele la care se amplasează instalațiile care produc sau prelucrează substanțe capabile să formeze nori de vapori explozivi, față de cele mai reprezentative tipuri de vecinătăți. O sinteză a acestor distanțe, făcută cu multă prudență [11] se găsește în fig. 4.9.

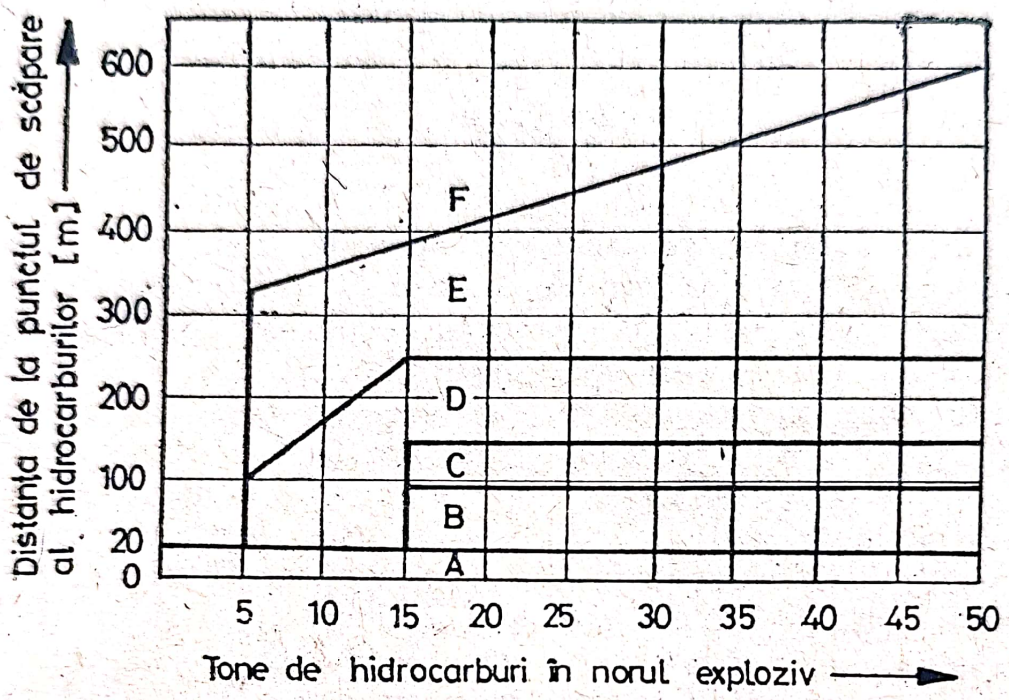


Fig. 4.9. Cele mai importante restricții la proiectarea instalațiilor în care pot apare scăpări necontrolate de gaze și vapori explozivi:

A — suprafață neocupată de clădiri; *B* — suprafață în care pot apare la explozii presiuni de 0,7 bari timp de 20 msec; *C* — suprafață pe care pot apare presiuni de 0,2—0,7 bari. Nu se amplasează depozite de presiune joasă; *D* — suprafață pe care pot apărea presiuni de 0,4—0,2 bari; (ferestrele se protejează, nu se amplasează șosele publice); *E* — nu se amplasează locuințe pentru populație; *F* — nu sînt restricții de amplasament.

Oricum, o așezare izolată a instalațiilor și a depozitelor cu substanțe capabile să formeze vapori periculoși, fără alte fabricații în direcția vînturilor dominante, cu distanțe considerabil mai mari față de vecinătăți, în poziția mai ridicată a terenului, pentru a permite o ușoară dispersie a vaporilor în caz de necesitate, reprezintă cîteva măsuri minime de care trebuie să se țină seama la proiectarea planului general al unui complex industrial.

Măsuri tehnologice și de montaj. Proiectarea tehnologică, amplasarea utilajelor și montajul conductelor joacă un rol deosebit, mai ales în prevenirea formării norilor de vapori explozivi dar și pentru protecția instalațiilor după ce s-a produs scăparea de vapori. O serie de măsuri importante care trebuie luate la proiectare, de natura celor ce urmează, măresc securitatea instalațiilor tehnologice și a depozitelor.

Scanned with OKEN Scanner

— utilajele și conductele pentru materiile prime, intermediare sau produse finite care pot forma nori de vapori explozivi, trebuie să aibă volume/diametre cît mai mici și îmbinări prin flanșe cît mai puține;

— materialele de construcție pentru utilaje, conducte, armături, coturi, teuri, reducții etc., trebuie să aibă rezilienta garantată la temperatura de fierbere a produsului, corespunzător la 20% din presiunea de calcul;

— este necesară prevederea unor sisteme de golire rapidă la faclă, prin intermediul vaselor de faclă (din care produsul se evaporă apoi și se trimite în conducta de faclă) prin ventile comandate centralizat, dar și cu posibilitatea de comandă locală; golirea se face pe lichid, după evacuarea lui se face depresurizarea;

— zonele cu pericol vor fi prevăzute cu sisteme de ventile telecomandate (hidraulic, electric, pneumatic) pentru secționare și izolare. Se recomandă și ventile autoînchizătoare pe racordurile de golire ale rezervoarelor, mai ales cele de cale ferată;

— zonele tehnologice cu foc deschis sau cu pericol de incendiu pronunțat ori cu capacitate de depozitare mai mare, de exemplu peste 5 t, vor fi prevăzute cu perdele de abur și/sau apă, care pot fi comandate sau telecomandate ca și cele de golire sau de secționare, și care înconjoară pe trei laturi aceste zone;

— îmbinările prin sudură se vor face numai „cap la cap" iar controlul nedistructiv al sudurilor va fi 100%; materialele de construcție pentru piesele de montaj (conducte, flanșe, coturi, teuri, reducții, suporți, etc.) vor fi de cea mai bună calitate, conform standardelor de livrare.

Măsuri la proiectarea clădirilor. Funcție de distanța față de epicentrul ipotetic al unei explozii de nori de vapori, se evită amplasarea clădirilor sau se construiesc ca să reziste la suprapresiunile care se pot produce timp de 20 ms, în eventualitatea unui accident.

Camerele de comandă și de distribuție electrică se amplasează la minimum 30 m față de instalație; vestiarele, atelierele de întreținere, depozitele de produse combustibile sau de materiale trebuiesc amplasate la distanțe de peste 50—100 m conform diagramei din fig. 4.9.

Măsuri de alarmare a personalului de exploatare. Instalațiile care lucrează cu produse care pot forma nori de vapori explozivi, trebuiesc dotate cu stații interfon în dublu sens, cu comunicare centralizată de la tabloul de comandă și din diverse puncte la tabloul de comandă. Orice avarie cu formare de nori de vapori, care poate fi sesizată ușor de către personalul de operare din cîmpuri, prin zgomotul și ceața produsă, trebuie anunțată imediat la tabloul de comandă în vederea alarmării personalului.

Pentru scăpările mici, care pot deveni în timp periculoase, la instalațiile montate în spații închise, în mod obligatoriu, dar și la cele în aer liber facultativ, în locurile considerate primejdioase, se montează după

Scanned with OKEN Scanner

anumite reguli, detectoare de gaze, cu semnalizare și alarmă centralizată, din cîmpuri la tabloul de comandă.

Pentru avarii cu scăpări periculoase, care pot forma nori de vapori explozivi, se face alarmarea personalului pentru efectuarea principalelor manevre, de ex:

— golirea parțială sau totală a instalației la vasele de avarie;

— izolarea parțială sau totală a instalației prin ventilele de secționare telecomandate;

— stingerea tuturor focurilor, inundarea cu abur a camerelor focale, oprirea aparatelor dinamice;

— punerea în funcțiune a perdelelor de abur și de apă;

— scoaterea instalației de sub tensiune, etc.

După efectuarea acestor manevre, care se fac prin apăsarea unor butoane de comandă pentru operații multiple, în cel mai scurt timp, personalul de exploatare trebuie să părăsească instalația, în sens contrar vîntului sau perpendicular pe norul de vapori, în afara lui, trebuind să se îndepărteze la cel puțin 200 m de nor.

Manevrele de mai sus se pot efectua în orice caz, deoarece în mod obișnuit, de la începerea și detectarea scăpării de vapori combustibili pînă la formarea norului și aprinderea lui, trec între 3 și 10 minute, uneori chiar mai mult. Aprinderile care se produc înainte de 3 minute, produc în general incendii, însoțite sau nu de mici explozii, deoarece formarea norului presupune și amestecarea vaporilor cu aerul, într-un anumit raport, fenomen care nu se poate realiza într-un timp așa de scurt.

Dacă numai 2% din vaporii scăpați în atmosferă participă la explozie [11] acest procent, deși pare mic, nu este de loc neglijabil. Din 5 t de vapori scăpați în atmosferă, 2% reprezintă 100 kg, care în echivalent trotil, depășește 1 t.

*

Din cele de mai sus rezultă că în instalațiile care folosesc substanțe capabile să formeze nori de vapori explozivi, se iau următoarele măsuri:

— proiectarea, construcția și exploatarea se face cu luarea tuturor măsurilor cunoscute, pentru a se evita pe cît posibil producerea avariei;

— în cazul în care totuși începe scăparea produsului periculos, este necesar să se ia toate măsurile pentru limitarea pierderilor de substanță și cele necesare pentru evitarea aprinderii norului format.

Din păcate, dacă s-au luat toate măsurile de mai înainte și totuși norul de vapori explozivi s-a format, deocamdată nu s-a găsit posibilitatea de a fi făcut inofensiv, prin împrăștiere în atmosferă, (coborîrea concentrației sub limita inferioară de aprindere) inhibare sau prin alte metode.

*

Scanned with OKEN Scanner

4.4.4.6. Detectarea scăpărilor de hidrocarburi în mediul de lucru. Există în prezent trei tipuri de aparate pentru detectarea prezenței hidrocarburilor în aer: aparate cu combustie catalitică, aparate cu spectroscopie în infraroșu și aparatele cu incinerare termică. Pentru siguranță în detectarea gazelor și vaporilor, o importanță aparte o are alegerea celui mai potrivit senzor. Dacă acesta nu este adecvat mediului, elementul senzorului poate fi otrăvit și scos din funcțiune fără să se știe acest lucru. O importanță aparte o are însă și amplasarea senzorilor, așa cum se vede și din fig. 4.10. Generalizarea și aplicarea aidoma la cazuri aparent similare, atît pentru selectarea tipului de senzor cît și pentru amplasare, nu trebuie făcută după rutină și în grabă [12].

Domeniile de folosire ale senzorilor sînt variate. Se folosesc în rafinării, instalații petrochimice, instalații care lucrează cu solvenți combustibili și/sau toxici, în parcuri de rezervoare, în depozite criogenice, în coșurile de ventilație etc.

Senzori prin ardere catalitică. Aparatul folosește o rezistență electrică sensibilă la temperatură, valabilă pentru toate substanțele combustibile. Elementul se montează într-o punte Wheastone echilibrată, montată într-un spațiu catalitic. Cînd apar gaze combustibile, acestea ard, ridicînd temperatura rezistenței. În elementul adiacent, prin care curge același gaz, inexistența catalizatorului nu mărește temperatura. Schimbarea rezistenței electrice din cauza temperaturii dezechilibrează puntea, dînd un semnal corespunzător cu procentul de hidrocarburi din aerul care trece prin punte.

Analizoare prin spectroscopie în infraroșu. Aceste analizoare folosesc două celule, prin care sursa de infraroșu, sîrme de Cr—Ni, trece cu aceeași intensitate. În lipsa hidrocarburilor, absorbția radiației este neimportantă, cînd apar hidrocarburi, în celula de analiză, acestea absorb radiația în infraroșu iar elementul spectroscopic sensibil, transformă diferența în semnal electric.

Analizoarele prin incinerare termică folosesc o mică flacără sensibilă, care arde la temperatura sa orice gaz prezent în fluxul de analizat. Creșterea de temperatură datorată prezenței vaporilor sau gazelor combustibile este măsurată și transformată în semnal electric.

Aplicațiile senzorilor sînt multiple. Senzorii catalitici pot detecta cu suficientă siguranță substanțe organice sau anorganice, cu condiția să nu fie otravă pentru catalizatori, (cum sînt substanțele organometalice, siliconii, halogenii, plastifianții). În aceste cazuri, ca substanțe combustibile care otrăvesc catalizatorii, se folosesc aparatele cu flacără, dar și aici substanțele organo-metalice dau complicații.

Montajul senzorilor în instalații și clădiri. Proba de analizat trebuie să fie reprezentativă pentru volumul din care se prelevează, senzorul trebuind să fie amplasat, pe cît posibil, cît mai aproape de sursă, să se

Scanned with OKEN Scanner

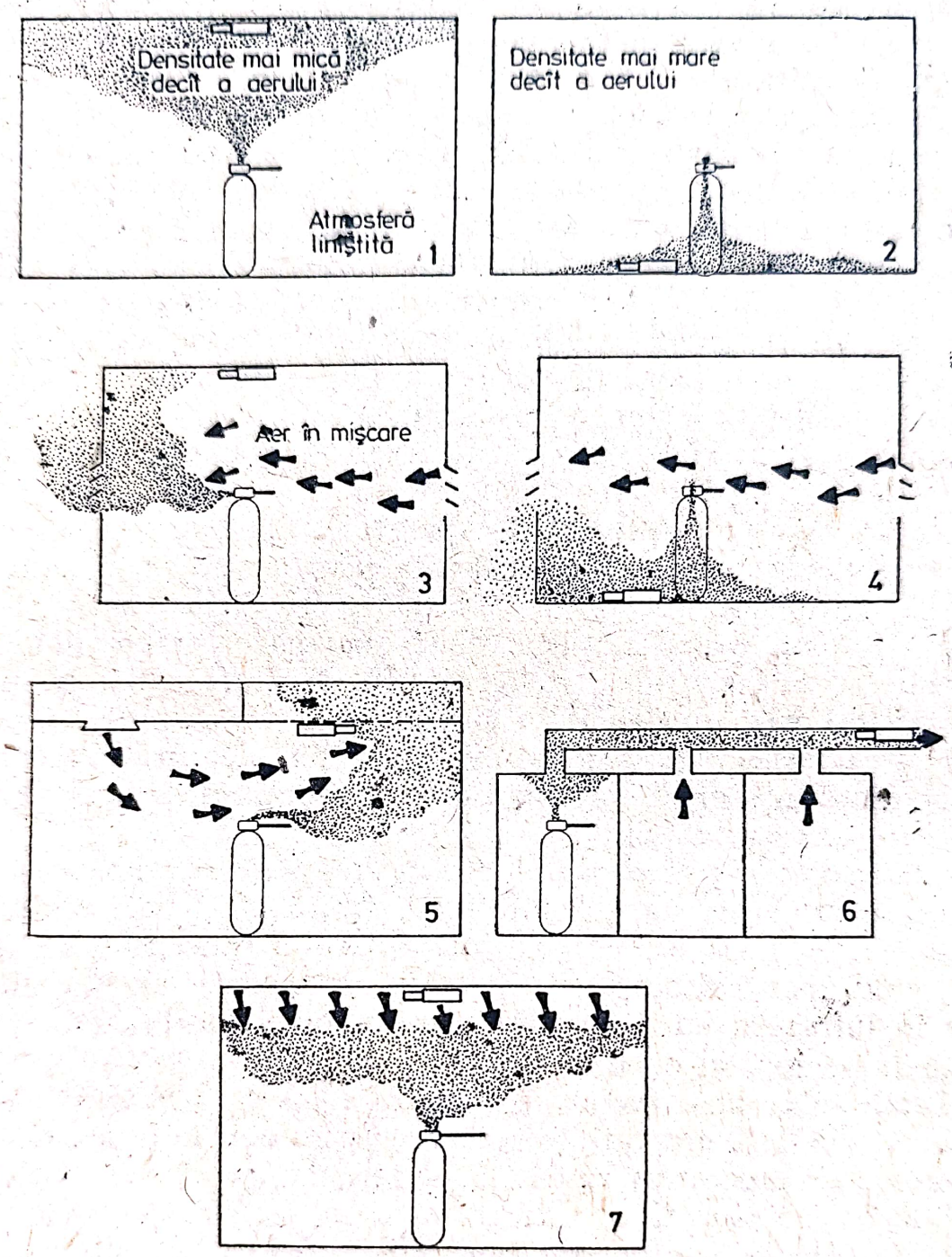


Fig. 4.10. Amplasarea senzorilor pentru detectarea scăpărilor de hidrocarburi:

1 — hidrocarburi cu densitate mai mică decît a aerului în atmosferă liniştită; *2* — idem, cu densitatea mai mare decît a aerului; *3* — gaz cu densitatea mai mică decît a aerului; Aer în mişcare, senzorul se amplasează la ieşirea aerului din clădiri; *4* — aceeaşi situaţie cu gaz mai greu decît aerul; *5*— senzorul funcţionează chiar în cazul opririi instalaţiei de ventilaţie; *6* — senzorul montat în canalul de ventilaţie deci în atmosferă diluată. La oprirea ventilaţiei senzorul nu funcţionează; *7* — Gaze mai uşoare ca aerul, dar din cauza temperaturii aerului, curentul descendent poate întîrzia contactul gazului cu detectorul [12].

Scanned with OKEN Scanner

monteze chiar 2 senzori, în cele mai bune poziții. În toate cazurile să se caute ca senzorul să fie așezat „în calea" gazelor, iar cînd se ajunge la concentrația periculoasă, să dea alarma. Amplasarea senzorilor, este, după alegerea tipului cel mai potrivit, de o importanță capitală.

Senzorii trebuie montați cam pe fiecare 100 m^2 o bucată, dar trebuie să se țină seama și de alți factori, ca de exemplu, mișcarea aerului, limitele de explozie, obstacole sau ziduri etc. care pot încă subîmpărți aria de acțiune a unui senzor. De asemenea, caracteristicile de dispersie, (viteza de difuziune) mișcarea personalului (la substanțele toxice) trebuiesc luate în considerare la densitatea de așezare a senzorilor.

În privința semnalizării, ea poate fi vizuală (de exemplu culoarea verde = funcționare normală; roșie = pericol; albastră = funcționare defectuoasă; galben = pericol la nivelul minim de alarmă) sau acustică. Alteori, semnalizarea poate fi cuplată și cu intervenții automate, de exemplu pornirea ventilației, a aerului curat pentru purje, închiderea ventilelor de siguranță ș.a.

Prin montarea senzorilor, pe lîngă creșterea securității instalațiilor și scăderea unor consumuri energetice (pornirea ventilației numai atunci cînd este cazul, sau funcționarea la capacitate redusă) crește încrederea personalului de exploatare, iar unele norme sau societăți de asigurare obligă întreprinderile, în unele situații, să monteze senzori.

4.4.5. Explozii în utilajele tehnologice

În această categorie de accidente se află exploziile datorită descompunerii unor substanțe, neinertizării suficiente, neaprinderii la timp a unor focare etc.

Explozia unei coloane de separare a acetilenelor superioare. Într-o instalație de acetilenă din gaz metan, purificarea acetilenei de omologii săi (metilacetilenă, diacetilenă, vinil acetilenă ș.a.) se făcea în două trepte: prin spălare cu un debit ridicat dintr-o fracție petrol-motorină și apoi într-o coloană cu circa 20 talere, prin spălare cu amoniac lichid, cu debit limitat, de exemplu min 1 l amoniac lichid la 20 Nm^3/h de gaz. În această coloană, concentrația în acetilene superioare crește spre blaz; prin introducere de apă pe unul din talerele inferioare, acetilena se desoarbe rămînînd practic numai acetilenele superioare, mai solubile, în soluția de amoniac și apă.

La un anumit moment, coloana a explodat violent, aruncînd schije pînă la 500 m. O parte din aceste schije au deteriorat grav alte coloane în vecinătate. Incendiul care a urmat nu a fost de amploare, din personalul de exploatare n-a fost nimeni rănit. Peste cîțiva ani, s-au produs

Scanned with OKEN Scanner

două explozii în conducta de ieșire din coloană. Această conductă, duce amestecul apă-amoniac-acetilene, spre un cuptor de incinerare, care se află la circa 100 m de coloană. La aceste două ultime explozii, conducta a fost distrusă de la cuptor spre coloană, dar alte urmări nu au avut loc.

Cauzele producerii exploziilor au fost constatate de comisii de expertiză, care au reluat o serie de cercetări de laborator, privind concentrația minimă la care acetilenele superioare și în special diacetilena se autodescompun.

Este știut că depășirea concentrației de 10—15% în gaze a diacetilenei, poate produce descompunerea ei explozivă, cu mare degajare de energie. De asemenea, unii polimeri ai acetilenelor superioare, sînt stabili numai în stare umedă, în stare uscată, fie că se aprind, fie că explodează.

S-au admis următoarele ipoteze asupra cauzelor exploziei:

— debitul de spălare cu amoniac a fost prea mic și acetilenele superioare au atins o concentrație critică și au explodat;

— debitul de apă de diluare care se dă în partea inferioară a coloanei a fost prea mare și diluînd amoniacul, a scos din soluție acetilenele superioare, care depășind concentrația critică în faza gazoasă, au explodat;

— pe conducte, din cauza unor purjări discontinue, din cauza regulatorului de nivel de pe ieșirea din blaz, amoniacul, apa și diacetilenele au stagnat. Prin desorbție, din cauza încălzirii conductei de transport, s-a făcut o desorbție a acetilenelor superioare, care depășind concentrația critică, au explodat.

Măsurile luate au fost: asigurarea unu debit minim de amoniac pe metrul cub de gaz care trebuie spălat, asigurarea unui raport corespunzător între amoniac și apa de diluare, precum și asigurarea unei curgeri cu debit minim pe conducta de evacuare din coloană spre incinerator.

Explozia coloanei de purificare a butadienei. În 1969, la o instalație de extracție a butadienei care făcea parte dintr-un complex de olefine, s-a produs o explozie, care a avut urmări grave, incendiul care a urmat a durat 3 zile [3].

Solventul folosit pentru extracția butadienei, chlorex (dicloretileter), fusese înlocuit cu DMAC (dimetilacetamidă), extracția necesită următoarele faze mai importante: absorbție, stripare, prefracționare și purificare.

Explozia s-a produs în coloana de purificare. Această coloană avea două fierbătoare, care foloseau, ca agent de încălzire, aburul de 1,2 ata supraîncălzit la 157°C. Analiza vinilacetilenei se făcea cu un analizor automat, dar acesta fiind în reparație la data producerii exploziei, controlul se făcea periodic de către laborator.

Scanned with OKEN Scanner

Ultima analiză, cu aproximativ 8 ore înaintea producerii exploziei, indică 36,9% vinil acetilenă, fiind deci în limitele permise.

Datele furnizate de calculatorul de proces, arată că la momentul producerii exploziei, pe talerul 10 al coloanei, concentrația vinilacetilenei a putut ajunge pînă la 50—60% molare.

Determinările făcute de comisia de expertiză au arătat că la temperatura de 157°C, cît avea aburul de încălzire supraîncălzit, inițiatorii din coloană, cu excepția azotatului de sodiu, care scădea cu circa 20°C temperatura de explozie, nu aveau nici o influență.

Următoarea fază a fost de a determina temperatura minimă la care amestecul de 50% vinilacetilenă și 50% butadienă nu mai explodează. 20 de încercări la 110°C timp de o săptămînă, nu au produs nici o explozie. A fost aleasă ca temperatură maximă de lucru, 105°C în loc de 157°C.

În sfîrșit s-a căutat concentrația maximă la care vinilacetilena nu mai explodează. Încercări cu capse detonante la 40% molare de vinilacetilenă au arătat că se poate lucra în siguranță.

Măsurile luate la reproiectarea instalației au fost între altele:

— temperatura maximă a aburului de încălzire a fost limitată la 105°C. Nu s-a mai montat oală de condens, în acest fel temperatura neputînd fi depășită. S-a prevăzut și o alarmă pe temperatura minimă din blaz la 55°C;

— s-a montat un regulator de nivel pentru a menține nivelul în fierbător la partea superioară a fasciculului tubular. Cînd nivelul de lichid scade, se reduce și debitul de abur de 105°C. Un sistem de alarmă pe nivel minim a fost de asemenea prevăzut;

— un analizor automat, cu alarmă la concentrația de 30% mol. vinilacetilenă a fost prevăzut pentru talerul 10 al coloanei. Se are în vedere rezerva de siguranță de pînă la 40% mol. concentrație nepericuloasă în vinilacetilenă la temperatura de 105°C;

— azotatul de sodiu a fost înlocuit cu inhibitori organici.

Explozia din căminul și cuva unei stații de pompare apă recirculată. Pe platforma pompelor de apă recirculată caldă a turnurilor de răcire dintr-un combinat petrochimic s-a produs o explozie puternică, urmată de un incendiu local, explozia respectivă cauzînd moartea pe loc a unei persoane, [13].

Prin concepție și proiectare, platformele pompelor de apă rece și caldă sînt zone teritoriale fără pericol de incendiu, în condiții normale de exploatare.

Avîndu-se în vedere această situație normală, s-a hotărît executarea unor lucrări de sudare și tăiere cu flacără oxiacetilenică în zona platformei reprezentate în fig. 4.11, în care scop s-a emis permisul de lucru corespunzător. Permisul respectiv menționa testarea atmosferei

Scanned with OKEN Scanner

din cuve cu explozimetrul, atestînd nepericulozitatea acesteia și, ca măsură specială, obliga întreruperea imediată a lucrului cu foc la apariția gazelor.

La 2—3 minute după începerea tăierii cu flacără oxiacetilenică pe platformă a survenit explozia, care s-a manifestat astfel:

— în prima fază s-au simțit trepidații ale dalelor de pe cuva colectorului de refulare, însoțite de zgomote, după care a intervenit o explozie la căminul nr. 1, soldată cu expluzarea violentă a capacului din fontă al aceluiași cămin; în traiectoria sa balistică, capacul azvîrlit a accidentat mortal un pompagiu, care se afla cu totul întîmplător acolo;

— în a doua fază, în cuva conductelor de refulare, s-a produs o puternică explozie, aceasta soldîndu-se cu aruncarea capacelor din tablă striată ale cuvelor platformei și fiind urmată de incendii; totodată, unda de șoc a spart geamurile tabloului de comandă al pompelor și pe cele ale stației electrice de 6 kV, fiind oprite toate pompele de livrare a apei, în urma declanșării prin protecție a motoarelor electrice, ceea ce a condus la oprirea de avarie a mai multor instalații tehnologice.

Concluziile comisiei de expertiză au fost următoarele:

— explozia a fost de tip deflagrant;

— exploziile respective, care au survenit succesiv în cuva colectorului de refulare, căminul nr. 1 și cuvele claviaturii de refulare, s-au datorat apariției — în zonele inferioare ale incintelor enumerate, care erau acoperite cu dale de beton sau table striate — a unor valuri și acumulări rapide de vapori de hidrocarburi, concentrația acestora aflîndu-se în intervalul limitelor de explozie;

— sursa de amorsare a exploziilor au constituit-o picăturile de topitură metalică, provenite de la tăierea cu flacără oxiacetilenică, care au căzut, printre dalele de acoperire, în cuva colectorului de refulare;

— în condițiile unor puternice impurificări cu hidrocarburi datorită, de exemplu, dezetanșării fasciculelor tubulare (în urma spargerii țevilor) ale aparatelor de schimb de căldură corespunzătoare (răcitoare) în bazinul de primire al pompelor, a putut antrena, în mod inevitabil urme, sau chiar anumite cantități de hidrocarburi, ajunse în bazinul de apă caldă, acestea au degajat vapori mai grei decît aerul, care, prin comunicațiile existente au trecut și s-au putut acumula cu repeziciune, într-o concentrație mai mică sau mai mare în cuvele și căminele platformei.

Acest eveniment necesită o atenție specială, mai ales supravegherea sistematică a calității apei la ieșirea din circuitele răcitoarelor, care trebuie efectuată de către personalul de exploatare al instalațiilor teh-

Scanned with OKEN Scanner

nologice și alertarea corespunzătoare la apariția produselor petroliere în apă.

De asemenea, la proiectare se vor prevedea închiderile hidraulice corespunzătoare la cuve, bazine, cămine, canale etc.

Se va prevedea după caz, analiza gazelor inflamabile de pe platforme și din bazine, cuve, canale, eventual ventilația mecanică a lor.

4.4.6. Explozii diverse

O serie importantă de explozii se întîmplă din cele mai diferite cauze, producînd accidente și mari pagube materiale. Din descrierea lor se vede că în multe cazuri, ele puteau fi evitate cu ușurință, și se trag învățăminte deosebit de interesante. Între aceste cazuri, există însă unele, ale căror cauze sînt necunoscute, ca de exemplu explozia reactorului de oxid de etilenă, de la Antwerp, Belgia, în iunie 1964, explozia vaporilor de acetaldehidă care au pătruns dintr-un rezervor defect la parterul corpului de fabricație și au explodat ș.a. [3].

Altele au produs multe accidente mortale nu din cauza exploziei propriu-zise ci mai ales din cauza toxicității vaporilor sau a incendiului care a urmat. Între acestea se citează accidentul autocisternei de propilenă din Spania, cu un număr impresionant de morți și accidentul produs de o cisternă C.F. de amoniac lichid care de asemenea a provocat moartea unui mare număr de lucrători din zona industrială căreia îi aparținea rampa. În ambele cazuri, ruptura cisternelor s-a produs din cauza supraîncărcării cu lichid.

În sfîrșit, o serie de accidente s-au produs din cauza instalațiilor electrice necorespunzătoare sau din cauza altor echipamente defecte. Acestea au distrus uneori sprinclerele făcînd inutilizabilă instalația de stins incendiile.

O inventariere pe ramuri industriale, a accidentelor petrecute, și prelucrarea lor periodică cu personalul de exploatare, ar avea efecte favorabile și ar contribui la diminuarea accidentelor și a efectelor lor.

BIBLIOGRAFIE

1. **Howard, H. Fawcett., William, S., Wood.** *Safety and Accident Prevention in Chemical Operations*, Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, New York, London, Sidney, 1965.
2. * * * Sicherheit in der Chemie. BASF — Symposium, 15 Nov. 1978, Ludwigshagen.
3. **Charles, H.,** *Vervalin, Fire Protection Manual*, Gulf Publishing Company, Book Div. Houston, Texas, 1973.

Scanned with OKEN Scanner

4. **Cârloganu, C.** *Introducere în ingineria reactoarelor chimice*, Bucureşti, Editura tehnică, 1980.
5. **Cook, T. M., Cullen, D. J.** *Chemical Plant and its Operation* (Including Safety and Health Aspects), Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt. Second Ed. 1980.
6. **Aris, R.** *Introduction to the analysis of chemical reactors*, Prentice Hall, Hemel Hampstead, 1965.
7. Ullmanns Encyklopädie vol. 1. *Allgemeine Grundlagen der Verfahrens und der technischen Chemie Reaktionstechnik*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1972.
8. **Himmelblau, M. D., Bischoff, B. K.,** *Process Analysis and Simulation*, New York, 1968, John Wiley and Sons. Inc.
9. **Kletz, A. T.** *Imperial Chemical Industrie*, Ltd. Wilton England „The Flixborough Cyclohexane Disaster, 1974.
10. **Wilson, D. C.** Flixborough versus Seveso — Comparing the Hazards in I. Chem. E. Symposium Series No 58 pg. 193—208.
11. **Kletz, T. A.** *Consider vapour cloud dangers when you build a plant*, Hydrocarbon Processing, October 1979, p. 205.
12. **Schaeffer James.** Use flammable vapor sensors? Hydrocarbon Processing, January 1980, pg. 211.
13. **Pavel, A.** Revista de chimie nr. 7/1980, p. 675.
14. * * * Guidelines on risk management and accident prevention in the chemical industry — UNEP — United Nations Environment Programme. First Ed. 1982, ISBN 92807 1058 3 p. 22 .
15. **Marshal, V, C.** Unconfined vapor cloud explosions, Chemical Engineering, June 14, p. 149—154.
16. **Lee, H, S, John.** Fast Flames and Detonations. Amer. Chem. Society, 1984. 0097—6156/0249—0119.00/0 p. 119—150.
17. **Cârloganu, C.** Nori de vapori combustibili, Rev. de chimie nr. 8, 1986.

Scanned with OKEN Scanner

5.

Aparate pentru determinarea parametrilor care intervin în procesele de ardere, explozii și detonații

Amestecurile combustibile, de gaze, de pulberi, de ceață, hibride etc., care se întîlnesc în fluxul tehnologic al instalațiilor industriale sînt în general complexe și în multe cazuri, nu pot fi asimilate cu datele din literatură. În aceste cazuri, se recurge la analize de laborator, în care se determină comportarea lor și pericolele pe care le prezintă. Se efectuează cel puțin următoarele determinări:

— limitele de inflamabilitate, de explozie și de detonație;
— energia minimă de aprindere, cu mai multe surse;
— presiunea maximă de explozie și violența exploziei, $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max}$.

Pentru aceste determinări există aparate standardizate sau aparate adoptate prin consens, recunoscute și utilizate de diverse laboratoare.

Din păcate, reproductibilitatea unor date de laborator în instalații industriale nu este prea bună, cel puțin în privința determinărilor presiunii maxime de explozie și a constantelor K_G sau K_p. Din această cauză, se fac diagrame de corespondență între determinările în volume mici și volumele din instalațiile industriale.

5.1. DETERMINAREA LIMITELOR DE INFLAMABILITATE, EXPLOZIE ȘI DETONAȚIE

Cel mai simplu aparat pentru determinarea limitelor de inflamabilitate ale gazelor și vaporilor, este format dintr-un tub de sticlă termorezistentă, cu diametrul de 50 mm și lungimea de 1200 mm. Aprinderea

Scanned with OKEN Scanner

se poate face cu o scînteie electrică de cîțiva milimetri lungime sau cu o flacără jet.

Determinările au fost făcute de Egerton și Powling în 1948 și au fost reluate în 1951 de U.S. Bureau of Mines de Coward și Jones [1, 2].

Au fost folosite energii de aprindere mari pentru a avea siguranța că și amestecurile sărace se vor aprinde, iar diametrul de 50 mm s-a considerat cel mai potrivit, pentru a fi departe de diametrul de stingere, deși prezintă dezavantajul folosirii unor cantități mari de gaze și al posibilității formării flăcărilor reci. Lungimea de 1,20 m este suficientă pentru a permite observatorului să constate cu obiectivitate dacă flacăra s-a propagat.

În timpul experimentărilor, pereții tubului se pot aburi, fapt care poate avea efecte perturbatoare asupra limitelor. De exemplu, determinările limitelor amestecului de eter etilic cu oxigen, în condițiile tubului aburit, prin adsorbția vaporilor de apă, arată o lărgire a lor.

Prin spălarea tubului cu amestec oxidant de anhidridă cromică și acid sulfuric, urmată de o clătire a tubului cu apă distilată și uscare, la amestecurile de metan-aer, s-a observat o descreștere a limitei inferioare și o mai ușoară aprindere, pe cînd asupra limitei superioară are un efect invers, ea scade și se aprinde mai greu. În acest caz, fenomenul apare ca o deplasare a intervalului de ardere, spre amestecurile sărace.

Determinările asupra vitezei de propagare a flăcării în tuburi cu pereții spălați cu anhidridă și acid sulfuric, ca mai sus, arată o creștere cu cîțiva centimetri a vitezei de ardere, în comparație cu tuburile în care s-au efectuat mai multe determinări, fără a fi tratat peretele.

5.2. DETERMINAREA LIMITELOR DE EXPLOZIE

Limitele de explozie se determină într-o bombă sferică, metalică, cu volumul de minimum 1 l. Aprinderea amestecului se face cu o bujie, montată în centrul sferei, cu o energie de 10 000 J pentru a se evita, ca mai înainte, neaprinderea amestecurilor din apropierea limitelor.

Ca și la limitele de inflamabilitate, și cele de explozie pot fi influențate de o serie de factori, ca de exemplu presiunea și temperatura de lucru inițială, umiditatea, natura pereților care pot produce efecte catalitice ș.a.

Determinările limitelor de explozie se pot face și cu aparatul Hartmann, atît pentru gaze cît și pentru pulberi, modificat, așa cum se va arăta în cele ce urmează.

Scanned with OKEN Scanner

Aparatul Hartmann, denumit și aparatul cu tub vertical, a fost folosit de U.S. Bureau of Mines din S.U.A., în prezent fiind dispozitivul de bază pentru determinarea limitelor de explozie pentru pulberi, precum și o serie de alte determinări, ca de exemplu concentrația minimă de explozie, energia minimă de aprindere, presiunea maximă de explozie, violența exploziei etc. Pentru determinări specifice, aparatul cu tub vertical are diverse variante constructive, așa cum se va arăta mai departe.

Așa cum se vede în schița din fig. 5.1, aparatul constă dintr-un tub de combustie lung de 305 mm și diametrul de 64 mm, montat pe o cupă de dispersie din alamă, cu diametrul tot de 64 mm și 16 mm adîncime în centru. Volumul aparatului este de 1,2 l: Pentru determinările cu pulberi, aceasta este antrenată cu aerul care trece prin axul cupei, și care cu ajutorul unei ciuperci deflectoare, favorizează dispersia [3].

Aerul comprimat, la 2,8 bari se află într-un mic rezervor cu volumul de 460 cm³. Sursa de aprindere este formată dintr-o pereche de electrozi de alamă, montați în diverse poziții în tubul vertical, distanța dintre ei fiind de aproximativ 6 mm. O bobină de inducție furnizează curentul necesar pentru scînteie.

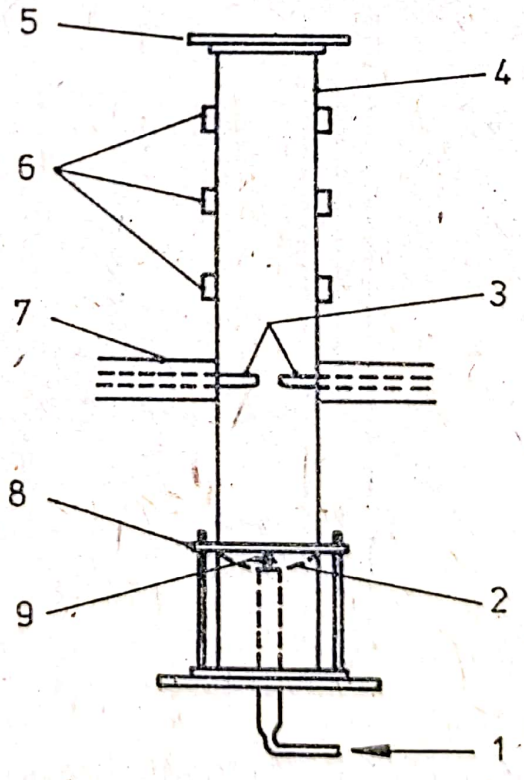


Fig. 5.1. Aparatul cu tub vertical (Hartmann):
1 — alimentare cu aer; *2* — ciupercă de dispersie; *3* — electrozi; *4* — tubul de combustie; *5* — flanșă de închidere; *6* — poziții alternative ale electrozilor; *7* — izolație electrozi; *8* — buloane de strîngere pentru etanșare; *9* — cap deflector.

Cînd aerul pătrunde în aparat și dispersează pulberea din cupă, se produce scînteia electrică între electrozi și se observă propagarea flăcării prin tub. Concentrația pulberii se poate schimba, prin variația cantității de pulbere din cupă.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă pulberea nu se aprinde, se folosește o variantă cu tub de sticlă cu diametrul de 76 mm care în interior are un încălzitor electric format dintr-o rezistență înfășurată sub formă elicoidală cu diametrul de 8 mm, montată coaxial cu tubul de sticlă, la 10 cm deasupra cupei de dispersie.

Există și variante cu tub orizontal, folosite mai ales pentru pulberile care se dispersează ușor, neindicat pentru pulberile metalice și care are inconvenientul că dispersia pulberii și timpul de rămînere în zona dispozitivului de aprindere nu este independent.

Un alt tip de aparat folosit pentru determinarea limitelor de inflamabilitate, (denumit „Inflamator" 3) constă dintr-un tub de sticlă de 1,02 m lungime și 76 mm diametru, deschis la capătul superior și închis la celălalt cu un dop de cauciuc (fig. 5.2).Tubul are 3 posibilități de conectare a dispozitivului de dispersie al pulberii, așezate la 250 mm între ele.

Aerul depozitat într-un rezervor de 460 cm^3 și 2,8 bari presiune, antrenează pulberea în tub, unde se lovește de deflector și cade gravitațional spre bujia de aprindere.

Cu aceste aparate, pulberile se clasifică, din punct de vedere al inflamabilității în grupe (a sau b) sau 0, 1, 2, și 3 (după clasificarea germană).

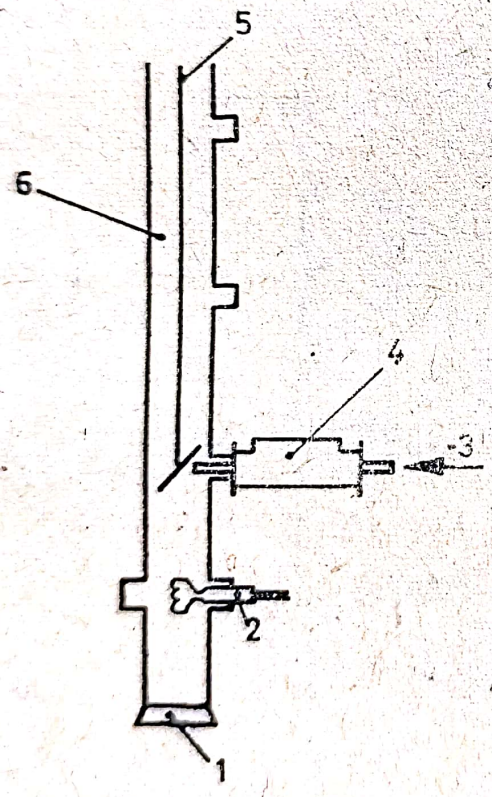


Fig. 5.2. Aparatul tip „Inflamator":
1 — dop de cauciuc; *2* — bujie; *3* — alimentare cu aer; *4* — rezervor pentru pulbere; *5* — deflector; *6* — tubul de combustie.

Pentru clasificarea pulberilor din punct de vedere al claselor de pericol, se folosește mai ales aparatul Hartmann modificat, așa cum se vede din fig. 5.3 [5]. Aparatul are un tub vertical din sticlă, cu volumul de 1,3 l, în care se fac teste asupra pulberilor cu mărimea particulelor sub 60 microni.

Scanned with OKEN Scanner

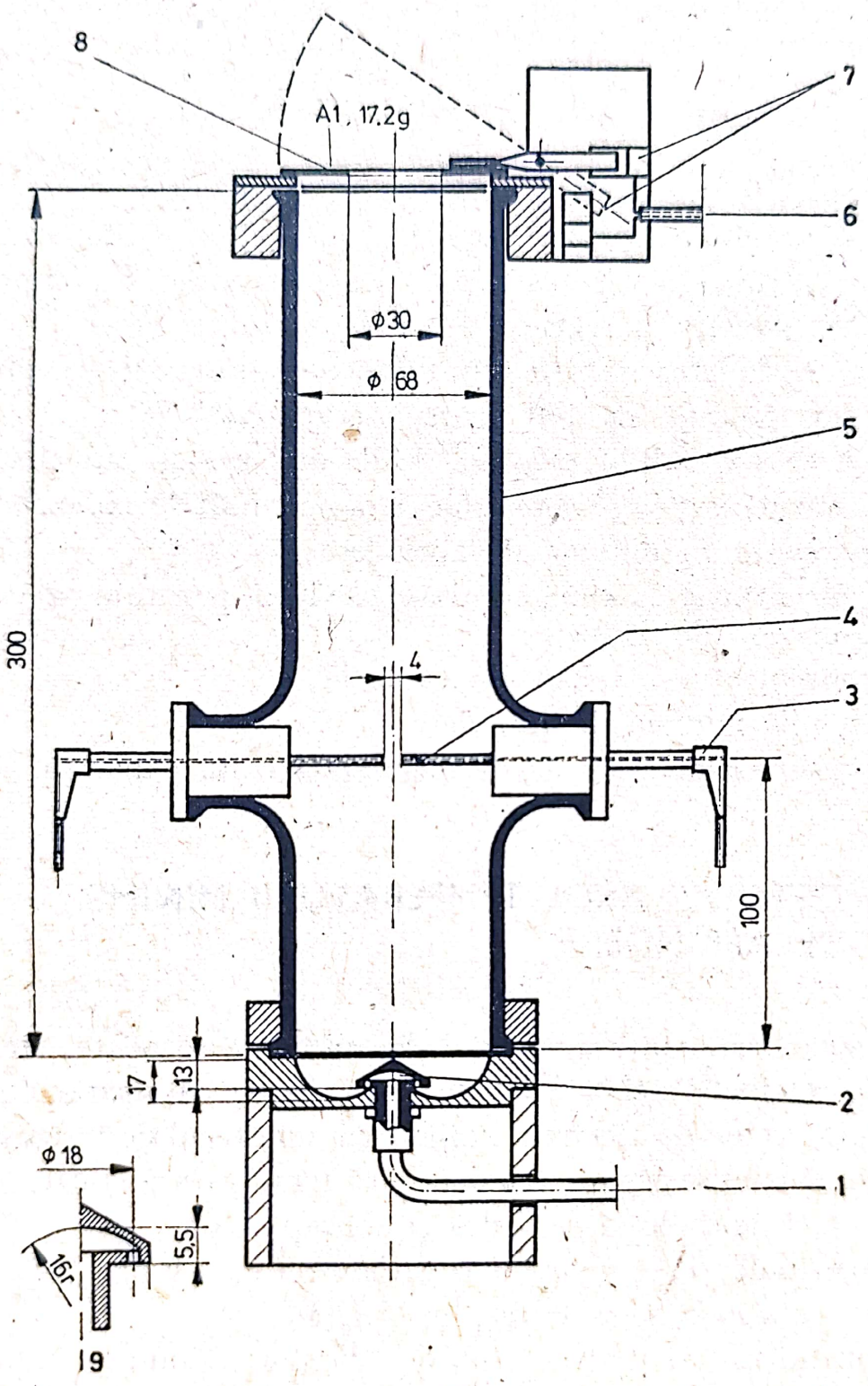


Fig. 5.3. Aparatul Hartmann modificat pentru clasificarea pulberilor din punct de vedere al explozivității:

1 — aer, 50 ml, 7 bari; *2* — ciupercă de dispersie; *3* — legătura la transformatorul de 10 kV; *4* — electrod; *5* — tub de sticlă; *6* — legătura la indicatorul digital; *7* — traductor; *8* — capac mobil; *9* — ciuperca de dispersie — detaliu.

Scanned with OKEN Scanner

La partea superioară, există montat un capac care se poate deschide ca o clapetă. Dacă amestecul de pulbere cu aer explodează, capacul din aluminiu, cu greutatea de 17,2 g, funcție de violența exploziei se deschide sub diverse unghiuri ($< 90°$). Înregistratorul aparatului (cu scala între 0—2) dă direct clasa de pericol a pulberii.

Există însă și pulberi ale metalelor ușoare, care au clasa de pericol 3, și care nu pot fi determinate cu aparatul din fig. 5.3.

După această clasificare, pulberile din clasa 1, cu aprindere cu scînteie electrică, au $K_p \leqslant 100$, cele din clasa 2 au K_p cuprins între 100 și 200 și cele din clasa 3-a au $K_p > 200$.

Dacă aprinderea se face cu fulmicoton sau pulberi pirotehnice, valorile lui K_p cresc cu 100 pentru fiecare clasă [5].

După ce s-a stabilit prin testele de mai sus că pulberea este explozivă, este necesar să se determine parametrii săi de explozie și anume:

— temperatura minimă de aprindere;

— concentrația maximă admisă de oxigen, pentru a preveni aprinderea unui nor de pulbere;

— concentrația maximă de explozie;

— energia minimă de aprindere;

— presiunea maximă de explozie și violența exploziei.

5.3. DETERMINAREA TEMPERATURII MINIME DE APRINDERE

La gaze, temperatura minimă de aprindere se poate face cu aparatul cu conductă încălzită (v. fig. 1.11) sau cu un aparat format dintr-un bulon conic de 150 cm³, umplut cu amestecul de testat și încălzit treptat pînă cînd se găsește cea mai mică temperatură la care amestecul se poate încă aprinde (a se vedea și subcap. 1.4.1).

Pentru pulberi, se folosește o variantă a *aparatului furnal, Godbert Greenwald*, așa cum se vede din fig. 5.4 [3].

Aparatul constă dintr-un tub de silica de 37 mm diametru și 216 mm lungime, introdus într-o carcasă metalică. Între tub și carcasă se găsește izolația termică. Prin încălzire electrică, tubul de silica poate fi adus pînă la temperatura de 1 000°C. Partea inferioară a tubului este deschisă în atmosferă.

Scanned with OKEN Scanner

La partea superioară, există montat un capac care se poate deschide ca o clapetă. Dacă amestecul de pulbere cu aer explodează, capacul din aluminiu, cu greutatea de 17,2 g, funcție de violența exploziei se deschide sub diverse unghiuri ($< 90°$). Înregistratorul aparatului (cu scala între 0—2) dă direct clasa de pericol a pulberii.

Există însă și pulberi ale metalelor ușoare, care au clasa de pericol 3, și care nu pot fi determinate cu aparatul din fig. 5.3.

După această clasificare, pulberile din clasa 1, cu aprindere cu scînteie electrică, au $K_p \leqslant 100$, cele din clasa 2 au K_p cuprins între 100 și 200 și cele din clasa 3-a au $K_p > 200$.

Dacă aprinderea se face cu fulmicoton sau pulberi pirotehnice, valorile lui K_p cresc cu 100 pentru fiecare clasă [5].

După ce s-a stabilit prin testele de mai sus că pulberea este explozivă, este necesar să se determine parametrii săi de explozie și anume:

— temperatura minimă de aprindere;

— concentrația maximă admisă de oxigen, pentru a preveni aprinderea unui nor de pulbere;

— concentrația maximă de explozie;

— energia minimă de aprindere;

— presiunea maximă de explozie și violența exploziei.

5.3. DETERMINAREA TEMPERATURII MINIME DE APRINDERE

La gaze, temperatura minimă de aprindere se poate face cu aparatul cu conductă încălzită (v. fig. 1.11) sau cu un aparat format dintr-un bulon conic de 150 cm³, umplut cu amestecul de testat și încălzit treptat pînă cînd se găsește cea mai mică temperatură la care amestecul se poate încă aprinde (a se vedea și subcap. 1.4.1).

Pentru pulberi, se folosește o variantă a *aparatului furnal, Godbert Greenwald*, așa cum se vede din fig. 5.4 [3].

Aparatul constă dintr-un tub de silica de 37 mm diametru și 216 mm lungime, introdus într-o carcasă metalică. Între tub și carcasă se găsește izolația termică. Prin încălzire electrică, tubul de silica poate fi adus pînă la temperatura de 1 000°C. Partea inferioară a tubului este deschisă în atmosferă.

Scanned with OKEN Scanner

Aerul și pulberea în aceleași condiții ca la aparatul Hartmann se aduc în furnal, care se află termostatat la orice temperatură se dorește, necesară determinărilor. Cantitatea de pulbere și presiunea aerului pot fi variate. Pulberile combustibile dar neexplozive pot fi aprinse și cu o flacără, a cărei temperatură se măsoară, cînd se găsește cea mai mică valoare la care se aprinde.

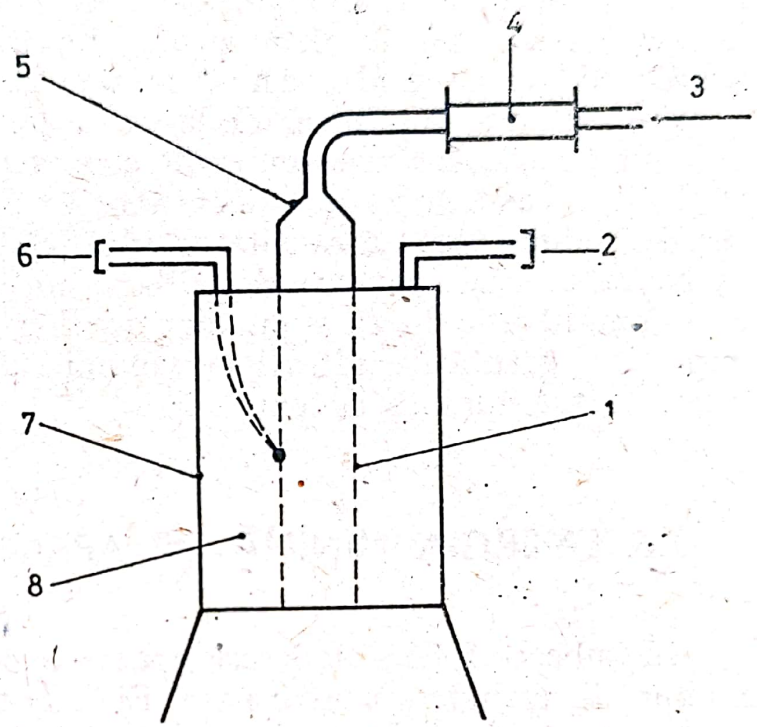


Fig. 5.4. Aparatul tip „furnal" pentru determinarea temperaturii minime de inflamabilitate:
1 — tubul de silica; *2* — alimentarea cu energie electrică pentru încălzire; *3* — alimentarea cu aer; *4* — rezervor pentru pulbere; *5* — adaptorul din sticlă; *6* — termoelement; *7* — cutie metalică exterioară; *8* — izolație termică.

5.4. CONCENTRAȚIA MAXIMĂ DE OXIGEN ÎN AERUL DE ARDERE (inertizat cu azot) sau adaosul minim de pulbere de stingere, pentru prevenirea aprinderii

Determinările se fac cu aparatul tip furnal din fig. 5.3 cu mici modificări, pentru formarea amestecului aer-azot. Temperatura tubului de silica este menținută constantă la 850°C. Variind compoziția amestecului, respectiv concentrația inertului (azot, bioxid de carbon, heliu, pulbere inertizantă) se poate găsi concentrația de oxigen maximă admisă pentru prevenirea arderii (respectiv concentrația de oxigen în amestec sau, după caz, concentrația pulberii inerte în amestec cu cea combustibilă, la care amestecul nu mai arde.

Scanned with OKEN Scanner

5.5. CONCENTRAȚIA MINIMĂ EXPLOZIVĂ A PULBERII

Aceasta se măsoară cu aparatul cu tub vertical, folosind o bujie de curent continuu ca sursă de aprindere.

Se folosește tot aparatul cu tub vertical, în care se introduc succesiv cantități cîntărite de pulbere. În partea superioară se montează, sub flanșe, o diafragmă de hîrtie cu un mic orificiu în centru. Se dispersează pulberea în mod obișnuit cu aer. În cazul în care se produce o explozie, flacăra se propagă de la sursa de aprindere electrică spre partea superioară, lăsînd semne de combustie pe diafragma de hîrtie. Dacă la această încercare s-a produs explozia pulberii amestecate cu aer, se reduce treptat cantitatea pînă cînd, după 10 încercări consecutive cu aceeași cantitate de pulbere, nu se mai produce explozia.

Concentrația la care nu mai are loc explozia se calculează prin împărțirea greutății pulberii la volumul aparatului și este denumită concentrația minimă de explozie.

5.6. ENERGIA MINIMĂ DE APRINDERE

În subcap. 1.4.3 s-au descris aparatele pentru determinarea energiei minime de aprindere pentru gaze. Ele constau în esență dintr-o bombă cu diametrul de 125 mm în care, central, se montează electrozii (cu distanță reglabilă).

Aparatele pentru determinarea energiei minime de aprindere pentru pulberi diferă radical de cele pentru gaze. Se folosește tot energia electrică ca sursă de inițiere, testele făcîndu-se cu aparatul cu tub vertical într-o versiune modificată. Electrozii sînt ascuțiți, cu o distanță reglabilă de la $3 \div 6$ mm, tensiunea fiind dată de un transformator de 220/10 000 V. Energii de cîțiva jouli se obțin prin schimbarea unor condensatori de diverse capacități, la diverse tensiuni și care se leagă la primarul transformatorului.

Scîntei de diverse energii cunoscute se trec la bornele electrozilor legați la secundarul transformatorului în timp ce norul de pulbere se formează în jurul lor. Se repetă încercările pînă cînd se obține cea mai mică energie de aprindere. Se micșorează puțin valoarea energiei minime și dacă la 10 încercări nu se obțin aprinderi, atunci se confirmă energia minimă dinaintea micșorării valorii.

Din capacitatea condensatorului, C, și tensiunea la care se încarcă V, se calculează energia, $0{,}5\ CV^2$ J, considerînd că în transformator pierderile sînt neglijabile.

Scanned with OKEN Scanner

5.7. PRESIUNEA MAXIMĂ DE EXPLOZIE ȘI SEVERITATEA EXPLOZIEI

Determinarea presiunii maxime de explozie se face introducînd amestecuri de gaze combustibile și aer (sau oxigen) într-o bombă sferică de minimum 5 l, în condiții normale de temperatură și presiune (VDE 0173) pînă se găsește amestecul care dă cea mai mare presiune de explozie [4]. Aprinderea amestecului trebuie făcută cu o bujie montată în centrul aparatului.

De asemenea, severitatea exploziei se determină pentru amestecurile de gaze combustibile cu aer sau oxigen în bombe de min. 7 l, înregistrînd evoluția presiunii în timp, apoi din diagramă se determină $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max}$.

O serie de factori pot influența rezultatele determinărilor experimentale ca de exemplu, volumul bombei, forma ei, energia de aprindere, turbulența, presiunea inițială a amestecului etc. Este însă evident că parametrul principal al determinărilor îl constituie concentrația de combustibil.

Presiunea maximă de explozie și severitatea exploziei la amestecurile cu pulberi sau hibride, se determină cu ajutorul aparatului cu tub vertical (cu tub din oțel) dar cu aceleași dimensiuni ca și aparatul original.

Modificările mai importante ale aparatului constau în [3]:

— închiderea aparatului la partea superioară și montarea unui traductor de presiune, cu amplificator și înregistrator;

— prevederea sursei electrice de inițiere cu electrozi sau serpentină încălzită;

— prevederea unor vizori.

Pulberea care se introduce în aparat cîntărită (concentrația se calculează considerînd-o uniform distribuită) se dispersează prin introducerea a 49 cm³ de aer comprimat la 8,4 bari, printr-un electroventil.

După acest electroventil se montează un ventil de reținere, pentru a preveni întoarcerea gazelor arse cu presiune ridicată în rezervorul de aer. Din diagrama presiune-timp se poate determina severitatea exploziei, și valoarea maximă a presiunii de explozie, așa cum se vede din fig. 2.1 (cap. 2).

Valoarea presiunii maxime de explozie, $P = p_2 - p_1$, care de obicei se găsește în tabele, este în general mai mare decît cea reală. Într-adevăr, aerul de dispersie intră în tub dar nu ia parte direct la explozie, adăugîndu-se la aerul de combustie.

Scanned with OKEN Scanner

În alternativă, dacă tot aerul de dispersie ar lua parte la combustie, atunci efectiv aparatul este presurizat pentru combustie, iar presiunea p_2 citită este însă mai mare. Presiunea reală de explozie este dată în acest caz de ec. 2.17 (v. subcap. 2.5.1) iar violența (severitatea) de ec. 2.18.

Cu aparatele descrise mai sus se fac o serie de determinări și în pulberile suspendate (nori de pulberi) cu unele mici modificări sau adaptări.

În unele țări, testele care se efectuează asupra mostrelor de pulberi sînt reglementate de institute de specialitate.

Așa de exemplu, asupra pulberilor se efectuează două feluri de analize:

— analize în pulberi suspendate și
— analize în nori de pulberi.

La prima grupă de analize, în pulberi suspendate, se efectuează determinările: temperatura minimă de aprindere, concentrația minimă de explozie, energia minimă de aprindere, flamabilitatea relativă, presiunea maximă de explozie și viteza creșterii presiunii (severitatea) precum și teste în atmosferă controlată.

La cea de a doua grupă, în norii de pulberi se determină temperatura și energia minimă de aprindere.

5.8. COMPARAȚIE ÎNTRE REZULTATELE DIN DETERMINĂRILE DE LABORATOR ȘI CELE DIN APARATELE INDUSTRIALE

La gaze există o mai bună concordanță între rezultatele obținute în aparatele de laborator și cele din aparatele industriale. La pulberi însă s-a observat, de exemplu, că valorile constantei K_p obținute cu ajutorul aparatului Hartmann sînt de 2—3 ori mai mici decît cele corespunzătoare obținute în aparate cu volumul mai mare de 1 m³ [5, 6].

De asemenea, o serie de pulberi care în aparatul Hartmann apăreau cu o severitate a exploziei medie, în aparate cu volum mare explodau violent. Toate acestea dovedesc că rezultatele privind parametrii de explozie pentru pulberi pot fi privite cu încredere suficientă numai după efectuarea testelor în aparate cu volum mare, care dau rezultate foarte apropiate de cele industriale. De aceea, s-au propus pentru experimentări aparate cu un volum de circa 1 m³. Recent însă s-a demonstrat că rezultate comparabile cu cele din aparatele mari pot fi obținute și în cele de 20 sau 43 dm³, de formă sferică, așa cum se vede în fig. 5.5.

Scanned with OKEN Scanner

O influență destul de mare o are și procedeul de inițiere a exploziei. În aparatul Hartmann, se folosește mai bine o sursă continuă decît cea dată de un condensator de exemplu. Acest lucru este necesar deoarece de la deschiderea electroventilului de aer (pentru dispersie și combustie) pînă cînd norul de pulbere atinge sursa de aprindere, trec circa 60 ms și cel puțin 100 ms pînă cînd toată pulberea este dispersată. Aceeași întîrziere în aprindere se observă chiar și la aparatele cu serpentină de aprindere.

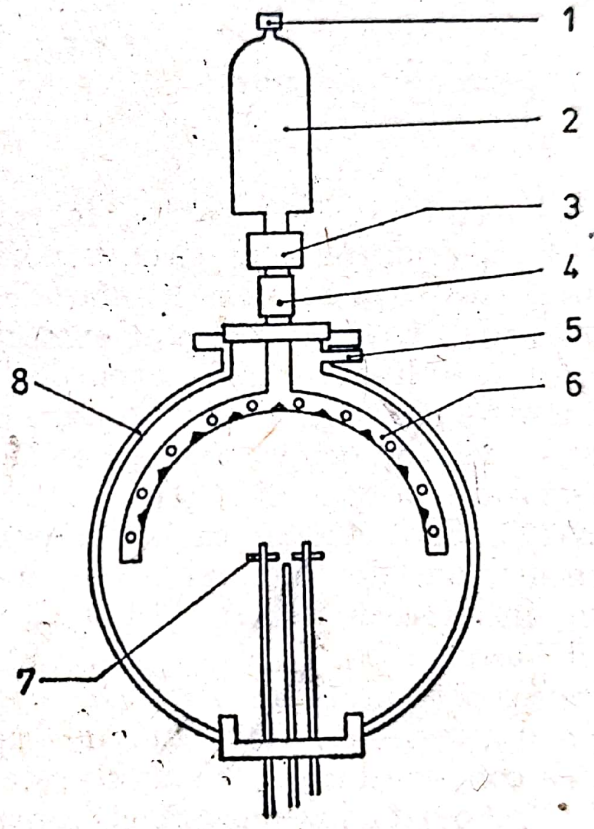


Fig. 5.5. Aparatul sferic cu volumul de 43 dm³:
1 — ventil; *2* — vas de 0,9 dm³; *3* — ventil solenoid; *4* — ventil de reținere; *5* — traductor de presiune; *6* — semicerc pentru dispersie; *7* — ansamblu de electrozi; *8* — carcasă sferică.

Dacă se fac determinări de laborator, se observă că întîrzierile în aprindere de peste 50 ms scad considerabil violența exploziei, de pînă la 10 ori.

De asemenea, la diverse pulberi, există diferențe destul de mari între aprinderea cu sursă continuă (serpentină de aprindere) și bujie de 100 J, asupra valorilor severității exploziei $\left(\frac{d\phi}{d\tau}\right)_{max}$. În general, valorile $\left(\frac{dP}{d\tau}\right)_{max}$ la aprinderea cu serpentină sînt aproape duble față de cele cu bujie, la o întîrziere în aprindere de 80 ms [6].

Turbulența are de asemenea un efect favorabil asupra valorilor raportului $\left(\frac{dP}{d\tau}\right)_{max}$, valoarea raportului α între $\left(\frac{dP}{d\tau}\right)_{max\ T} \Big/ \left(\frac{dP}{d\tau}\right)_{max\ L}$

fiind supraunitară; (T și L indică faptul că determinările au fost făcute în stare de turbulență sau liniștită).

S-a propus din această cauză ca legea cubică să se modifice astfel:

$$\left(\frac{dP}{d\tau}\right)_{max} \cdot V^{1/3} = \alpha K_P \qquad (5.1)$$

în care α poate fi considerat factorul de turbulență.

5.9. EXPLOZIMETRE

Explozimetrele sînt aparate, în general portabile, cu care se stabilește dacă un amestec de gaze, vapori sau ceață cu aerul, se găsește în limitele de explozie sau în afara lor.

Principiul de funcționare al explozimetrelor este bazat în general pe arderea catalitică a hidrocarburilor și determinarea prin diferență a oxigenului consumat. În cele ce urmează va fi descris un tip de explozimetre universal, pentru amestecuri de aer, cu gaze, cu vapori și cu ceață, cu formula generală $C_nH_mO_l$ al căror punct de fierbere nu depășește 300°C. Este evident că în compoziția moleculei pot intra și alți componenți, dar din punctul de vedere al principiului acestui explozimetru, interesează numai $C_nH_mO_l$, deoarece acestea intervin în procesul de ardere [6].

Principiul aparatului se bazează pe faptul că la orice temperatură, raportul dintre limita inferioară de explozie și concentrația stoechiometrică a combustibilului (cu aerul) este aproximativ constantă și egală cu 0,5 [7]. Aceasta înseamnă că raportul dintre limita inferioară de explozie și concentrația de combustibil necesară pentru ardere completă este în primă aproximație și pentru cei mai mulți combustibili independentă de natura sa. În felul acesta, raportul dintre concentrația combustibilului și concentrația sa stoechiometrică dă măsura explozibilității amestecului aer-combustibil. Acest raport se obține prin calibrarea unei probe de amestec și determinarea oxigenului consumat prin ardere completă.

Aparatul, așa cum este prezentat schematic în fig. 5.6, se compune dintr-o pompă cu două sensuri, *1*, care prin filtrul special *2*, absoarbe din mediul de analizat 25 ml amestec. Ceața și eventualele picături sînt reținute de filtru. După ce s-a preluat proba, aceasta este introdusă în reactorul catalitic *3*. Reactorul catalitic este încălzit la 600°C, iar filtrul la 300°C. Catalizatorul este platină depusă pe alumină și totul așezat pe vată minerală.

Scanned with OKEN Scanner

Introducerea probei se face cu viteza de 75 ml/min. De pe filtru se evaporă hidrocarburile cu $p_f \leqslant 300°C$, se face apoi arderea catalitică completă în reactor, gazul este antrenat cu un debit de aer măsurat de rotametrul *4*, iar scăderea concentrației de oxigen se face cu un analizor cu senzor polarografic, *5*.

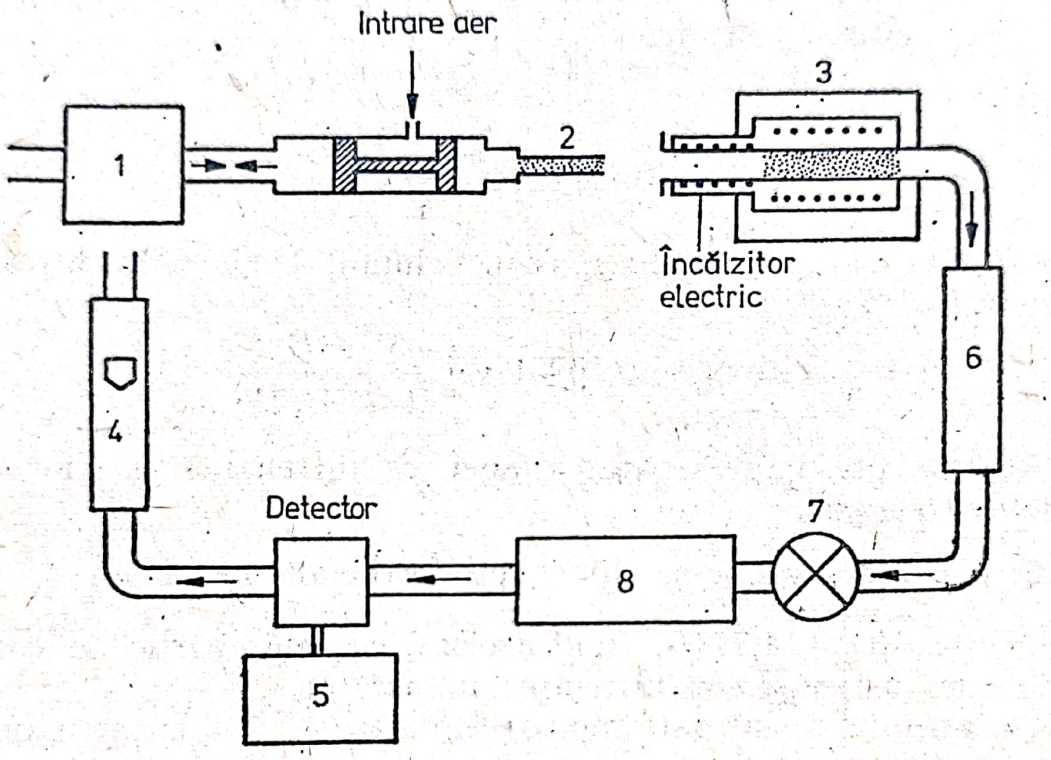


Fig. 5.6. Schema explozimetrului pentru gaze și lichide:
1 — pompă cu două sensuri; *2* — filtru; *3* — reactor catalitic; *4* — rotametrul; *5* — analizor de oxigen; *6* — tub de uscare; *7* — ventil cu ac; *8* — pompă.

Detectorul dă raportul dintre concentrația de combustibil, c și concentrația sa stoechiometrică. În vederea referirii la inflamabilitate, trebuie cunoscut raportul dintre limita inferioară de explozie și concentrația stoechiometrică, c_{st}, care este aproximativ 0,5. Concentrația stoechiometrică se poate calcula din ecuația de ardere completă:

$$C_nH_mO_l + \left(n + \frac{m - 2l}{4}\right) O_2 = nCO_2 + \frac{m}{2} H_2O \qquad (5.2)$$

$$c_{st} = \frac{1}{1 + 4{,}773\left(n + \frac{m - 2l}{4}\right)} \qquad (5.3)$$

în care $4{,}773 = \frac{100}{20{,}95}$, 20,95 fiind concentrația molară a oxigenului în mediul industrial.

Pentru un amestec de aer-combustibil, a cărui concentrație este $c = A c_{st}$ ($\left(\text{în care } A \text{ este constanta } A = \frac{c}{c_{st}}\right)$), citirea concentrației oxigenului rezidual (mai mică decît 20,95) va fi dată de:

$$\text{citirea continuă} = \frac{(1 - A)\,(0{,}2095 + B)}{(1 - A)\,(1 - B)\,3{,}773B + nA} \tag{5.4}$$

în care:

$$B = n + \frac{m - 2}{4} \tag{5.5}$$

Dacă se ține seama că proba a avut volumul V ($V = 25$ ml) aparatul înregistrator va da

$$\text{citirea} = 0{,}2095V \cdot A\,\frac{3{,}773B + n}{1 + 4{,}773 \cdot B} \tag{5.6}$$

Acestea presupun separarea apei și antrenarea gazelor arse cu un debit constant.

Citirea integrală este direct proporțională cu $A = \frac{c}{c_{st}}$, factorul $(3{,}773B + n)/(1 + 4{,}773B)$ fiind asociat cu schimbările de volum datorate combustiei și separării apei în uscător.

În tabelul 5.1 sînt date rapoartele dintre c_{i_e} și c_{st} pentru unii compuși organici comuni.

Tabelul 5.1

Raportul dintre concentrația la limită inferioară de inflamabilitate și concentrația stoechiometrică pentru unii compuși organici

Nr. crt.	Substanța	Raportul	Nr. crt.	Substanța	Raportul
1	2	3	1	2	3
1	Metan	0,53	13	*n*-Tridecan	0,53
2	Etan	0,53	14	*n*-Tetradecan	0,52
3	Propan	0,52	15	*n*-Pentadecan	0,51
4	*n*-Butan	0,58	16	*n*-Hexadecan	0,51
5	*n*-Pentan	0,55	17	Etilenă	0,41
6	*n*-Hexan	0,56	18	Propilenă	0,54
7	*n*-Heptan	0,56	19	Butenă-1	0,50
8	*n*-Octan	0,58	20	cis-Butenă-2	0,53
9	*n*-Nonan	0,58	21	Izobutenă	0,53
10	*n*-Decan	0,56	22	3-Metilbutenă-1	0,55
11	*n*-Undecan	0,56	23	Propadienă	0,53
12	*n*-Dodecan	0,54	24	1,3-Butadienă	0,54

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.1 (continuare)

1	2	3	1	2	3
25	Acetilenă	0,35	46	Alcool n-propilic	0,49
26	Metilacetilenă	0,34	47	Alcool *n*-butilic	0,50
27	Benzen	0,48	48	Alcool *n*-hexilic	0,53
28	Toluen	0,53	49	Dimetileter	0,52
29	Etilbenzen	0,51	50	Dietileter	0,56
30	*o*-Xilen	0,56	51	Formiat de metil	0,53
31	*m*-Xilen	0,56	52	Formiat de etil	0,50
32	*p*-Xilen	0,56	53	Formiat de *n*-butil	0,54
33	Cumen	0,51	54	Acetat de etil	0,55
34	*p*-Cimen	0,56	55	Acetat de *n*-butil	0,55
35	Ciclopropan	0,54	56	Acetat de amil	0,51
36	Ciclobutan	0,56	57	Propionat de metil	0,60
37	Ciclopentan	0,55	58	Propionat de etil	0,58
38	Ciclohexan	0,57	59	Acetaldehidă	0,52
39	Cicloheptan	0,56	60	Aldehidă propionică	0,59
40	Etilciclobutan	0,53	61	Paraldehidă	0,48
41	Metilciclohexan	0,56	62	Acetonă	0,52
42	Etilciclopentan	0,56	63	Metilcetonă	0,52
43	Etilciclohexan	0,56	64	Metilpropilcetonă	0,55
44	Alcool metilic	0,55	65	Dietilcetonă	0,55
45	Alcool etilic	0,50	66	Metilbutilcetonă	0,58

Există și alte metode de determinare a limitelor de inflamabilitate la diverse temperaturi și presiuni, ca variante ale metodei standard cu tub vertical ($\varnothing = 5$ cm, $I = 122$ cm) care adaptează diverse dispozitive pentru preluat, evaporat și amestecat proba. Toate se adaptează condițiilor specifice ale procedeului de fabricație, ca de exemplu cel pentru anhidrida ftalică [8].

BIBLIOGRAFIE

1. **Glassman, Irvin,** *Combustion*, Academic Press, New York, 1977.
2. **Coward, F. H. Jones W. G.** U.S. Bureau of Mines (503), 1951.
3. **Palmer, N. K.** *Dust explosions and Fires* London, Chapman and Haal, 1973.
4. **Freitag, H. H.** *Handbuch der Raumexplosionen*, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim, Bergstr. 1965.
5. **Bartknecht, E.** *Explosionen, Ablauf und Schutzmassnahmen*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
6. * * * 7th International Symposium, Chemical Process Hazards. EFCE Event No 230/1980. I, Chem. E. Symposium Series No 58 (ISBN 085295 120 5).
7. **Zabetakis, M. G.** U.S. Bureau of Mines, 627 (1965).
8. **Harris, G.F.P. McDermott, P. E.** Flammability aspects of the manufacturing of phtalic anhydride, In ref. 6.

Scanned with OKEN Scanner

6.

Inertizarea, mijloc de prevenire a producerii sau extinderii exploziilor

Pentru o mare parte din personalul de exploatare al instalațiilor industriale, subiectul exploziilor apare „nelegat de activitatea lor". Este, de asemenea, curios faptul că ori de cîte ori apare un articol de revistă tehnică în care se discută despre o explozie sau se ascultă relatări despre un asemenea caz, mai tot personalul tehnic devine interesat și caută explicații asupra cauzelor producerii accidentului.

Datorită faptului că cea mai mare parte a ramurilor industriale conțin și inerentul pericol al exploziilor, ele trebuiesc recunoscute și înțelese, pentru o luptă efectivă împotriva pierderilor de vieți omenești și materiale, care, din păcate cresc aproape în fiecare an [8].

Cea mai mare parte a personalului de exploatare are o idee asupra a ceea ce înseamnă o explozie, dar nu le este ușor s-o definească, cu toate că acest termen este precis și în afara oricărei ambiguități. Definiția trebuie să cuprindă o serie de fenomene, de la spargerea recipientelor sub presiune pînă la detonația explozivilor solizi. În industrie, exploziile se pot produce de la reacții necontrolate sau descompuneri în stare lichidă sau solidă, pînă la arderea rapidă sau descompunerea gazelor, pulberilor, ceților, aerosolilor și amestecurilor hibride [10].

Deoarece numai rareori se iau măsuri speciale pentru detonații față de declanșarea unei combustii sau explozii, în cele ce urmează, ele vor fi denumite cu un singur termen „măsuri împotriva exploziilor".

O explozie (combustie, deflagrație, detonație) presupune dezvoltarea și trecerea unei unde de combustie prin mediul exploziv, de orice natură ar fi el. Urmarea imediată a exploziei este creșterea temperaturii și a presiunii, care pot provoca spargerea aparatelor, a conductelor și a clădirilor, însoțite de proiectarea unor fragmente, crearea unor șocuri de presiune și de unde sonore.

Scanned with OKEN Scanner

Luînd în considerare această descriere, apar trei principii fundamentale de prevenire și atenuare a exploziilor:

— evitarea funcționării în medii explozive sau capabile să transmită explozia;

— evitarea surselor de aprindere capabile să inițieze o explozie;

— limitarea efectelor și extinderii exploziilor, cu ajutorul unor procedee și dispozitive adecvate.

Problema funcționării cu amestecuri cu concentrația în afara limitelor de ardere, explozie sau detonație, face obiectul cap. 6, despre inertizare sau despre coborîrea concentrației unuia dintre participanții la explozie, combustibilul (gaze, ceață, pulberi, amestecuri hibride) sau oxidantul (oxigen, halogeni etc.). Tot în acest capitol, se vor arăta și unele măsuri necesare pentru a conduce procesele exoterme, altele decît combustiile, în așa fel încît să nu se piardă controlul reacțiilor chimice exoterme, printr-o evoluție adiabatică necontrolabilă.

În legătură cu cel de al doilea principiu de prevenire a exploziilor, prin evitarea surselor de aprindere capabile să inițieze o explozie, ele nu fac parte din obiectul prezentei lucrări, au însă o legătură cauzală cu exploziile din industrie sau din locuințe.

De o extindere deosebită se vor bucura în partea a doua a lucrării dispozitivele și procedeele pentru limitarea efectelor și a evitării extinderii exploziilor.

În legătură cu prezentarea acestor probleme, s-a adoptat o tratare similară cu cea a aparatelor pentru procese unitare și anume, descrierea dispozitivelor și domeniile lor de aplicare, lăsînd posibilitatea de comparare a avantajelor pentru un anumit tip, atunci cînd există mai multe posibilități pentru același scop (de exemplu: supape de siguranță, discuri de rupere sau clapete; opritoare de flăcări umede sau uscate ș.a.).

Acest mod de tratare prezintă o serie de avantaje pentru inginerii din exploatare sau din proiectare, deoarece găsesc toate tipurile de dispozitive necesare unui scop, grupate la un loc, comparativ cu alte procedee de tratare din literatura de specialitate (de exemplu descrierea unor accidente și măsurile luate pentru reducerea riscului sau măsurile care se iau la diverse tipuri de aparate: recipiente, rezervoare, conducte, filtre, mori, reactoare etc.)

In sfîrșit, în ultimul capitol vor fi tratate noțiunile de securitate și risc industrial și măsurile care trebuiesc luate în cazuri speciale sau de dezastre.

Procesele industriale, care lucrează cu substanțe combustibile, pot fi împărțite în mod arbitrar în două categorii:

— procese care trebuie ca în funcționarea normală să lucreze cu amestecuri cu compoziția în interiorul limitelor de inflamabilitate, și

Scanned with OKEN Scanner

la care inertizarea este necesară numai în cazuri de accidente: stingerea flăcării, arderi necontrolate, înainte de amorsarea arderii etc.;

— procese care în desfășurarea lor normală trebuie să aibă compoziția în afara limitelor de inflamabilitate, și pentru asigurarea acestor condiții amestecurile se inertizează, ca de exemplu în procesele de uscare a pulberilor combustibile, a unor amestecuri de reacție, la mărunțirea sau măcinarea unor produse solide, la manipularea unor substanțe periculoase, la pernele unor rezervoare de produse combustibile etc.

Inertizarea se folosește și la stingerea incendiilor care au loc după explozii sau detonații.

Ca substanțe inertizante se folosesc: azotul, bioxidul de carbon, aburul, hidrocarburile bromoflorurate (hexabrometanul sau bromotrifluormetanul etc.), freonii și uneori chiar clorul, iar pentru pulberi se poate face diluarea și cu pulberi inerte (v. cap. 2).

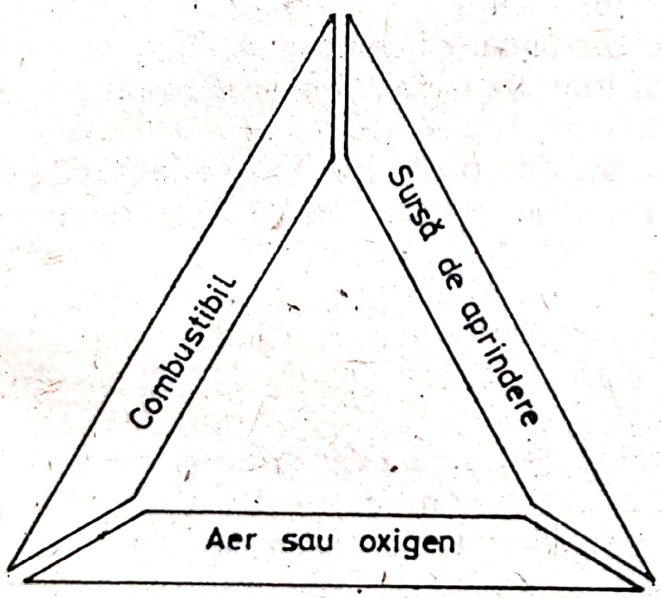


Fig. 6.1. Triunghiul pericolelor pentru producerea exploziilor.

Împiedicarea producerii unei explozii se poate face dacă se dezechilibrează triunghiul pericolelor, prezentat în fig. 6.1. Dacă una din cele trei condiții — aer sau oxigen, combustibil și sursă de inițiere — este schimbată, procesul de combustie nu mai are loc. Dacă de exemplu, o parte din aerul sau oxigenul de combustie se înlocuiesc cu una din substanțele „inerte" menționate mai înainte (în special azot sau bioxid de carbon) în anumite limite, care vor fi arătate mai departe, explozia poate fi împiedicată.

Scanned with OKEN Scanner

6.1. INERTIZAREA AMESTECURILOR GAZOASE COMBUSTIBILE

În capitolele anterioare s-a arătat că variația concentrației oxigenului în amestecurile combustibile schimbă o serie de parametri ai procesului și anume: energia de aprindere, viteza de ardere, limitele de inflamabilitate, temperatura de aprindere, presiunea de explozie ș.a.

Diluarea aerului de ardere cu azot îngustează domeniul dintre limitele de inflamabilitate, ajungîndu-se pînă la o singură compoziție care mai poate fi aprinsă, așa cum se vede din tabelul 6.1, pentru amestecul ternar etan-oxigen-azot.

Tabelul 6.1

Limitele de inflamabilitate ale amestecului ternar O_2: N_2: C_2H_6, funcție de scăderea concentrației de oxigen, la temperatura și presiunea ambiantă [11]

Raportul volumetric		Limitele de inflamabilitate	
N_2: Aer	O_2: N_2	Inferioară	Superioară
0,0: 100	20,9: 79,1	3,0	12,5
4,8: 95,2	19,9: 80,1	3,1	
6,0: 94,0	19,6: 80,4		10,9
10,0: 90,0	18,8: 81,0	3,0	
11,5: 88,5	18,5: 81,5		10,5
13,9: 86,1	18,0: 82,0	3,2	
18,6: 81,4	17,0: 83,0		8,6
23,0: 77	16,1: 83,0	3,1	
24,7: 95,3	15,7: 84,3		7,2
30,0: 70,0	14,6: 85,4	3,1	
31,3: 68,7	14,4: 85,6		6,2
39,4: 60,6	12,6: 87,4	3,2	
40,2: 59,8	12,5: 87,5		4,6
43,5: 56,5	11,8: 88,2	3,3	
45,1: 54,9	11,5: 88,5		3,5

Se observă că prin inertizarea amestecurilor, limita inferioară crește foarte puțin pe cînd limita superioară de inflamabilitate scade repede. La un raport O_2: N_2 = 11: 89, limitele inferioară și superioară se unesc iar la scăderea oxigenului sub acest raport, indiferent de concentrația în etan, amestecurile nu mai pot fi aprinse [1].

Același lucru se întîmplă și la inertizarea cu bioxid de carbon, cu mențiunea că la amestecurile tot cu etan ca mai sus, limita inferioară crește mai mult, iar limita amestecurilor care mai pot fi aprinse este mai ridicată decît în cazul precedent, și anume la 4,5% vol. etan. Acest

Scanned with OKEN Scanner

lucru se poate explica prin diferența de călduri specifice molare ale azotului și bioxidului de carbon care au valorile 6,9, respectiv 9,2 kcal/ /kmol°C. În tabelul 6.2 sînt date limitele inferioară și superioară de aprindere ale amestecului cuaternar, oxigen; azot; bioxid de carbon; etan [1].

Tabelul 6.2

Limitele de inflamabilitate ale amestecului cuaternar O_2: N_2: CO_2: C_2H_6, funcție de scăderea concentrației în oxigen, la temperatura și presiunea ambiantă [11]

Raportul volumetric		Limitele de inflamabilitate	
CO_2: Aer	O_2: N_2: CO_2	inferioară	superioară
0: 100	20,9: 79,1: 0	3,0	12,5
3,9: 96,1	20,1: 76,0: 3,9	3,2	
4,8: 95,2	19,9: 75,3: 4,8		10,8
9,0: 91,0	19,0: 72,0: 9,0	3,2	
12,2: 87,8	18,4: 69,4: 12,2		8,9
13,2: 86,8	18,2: 68,6: 13,2	3,4	
16,2: 83,8	17,5: 66,3: 16,2		7,8
20,0: 80,0	16,7: 63,3: 20,0	3,5	
21,6: 78,4	16,4: 62,0: 21,6		6,7
29,3: 70,7	14,8: 55,9: 29,3	4,0	
32,7: 67,3	14,1: 53,2: 32,7		4,5

Scopul inertizării este însă asigurarea unui amestec care nu mai poate fi aprins de sursele de energie întîlnite în industrie, pentru a funcționa cu gaze combustibile în condiții de siguranță, la obținerea, prelucrarea, depozitarea sau la transportul lor.

Natura gazului de inertizare se determină funcție de substanțele combustibile cu care vine în contact (pentru a nu le impurifica sau reacționa cu ele) sau de disponibilități, după caz.

Pentru inertizarea gazelor combustibile concentrate, se găsesc diagrame în care se dau limitele de inflamabilitate, funcție de raportul combustibil-inert și de conținutul în oxigen al amestecului, așa cum se vede din fig. 6.2.

De asemenea, o serie de determinări [1, 9, 10] au stabilit conținutul maxim de oxigen pentru inertizarea combustibililor cu azot sau cu bioxid de carbon, astfel încît, indiferent de sursa de amorsare, să nu se mai producă aprinderea amestecului. Asemenea date se găsesc în tabelul 6.3 pentru diverși combustibili, sub formă de gaze sau pulberi (după „The National Fire Codes, vol. II, Boston, 1958).

Scanned with OKEN Scanner

O serie de substanțe adăugate amestecurilor combustibile, produc pe lîngă inertizarea amestecului, prin diluare, și un efect de inhibare a exploziilor. Între aceste substanțe, la gaze se folosesc hidrocarburile halogenate (halonii) și chiar pulberi cu o anumită granulație.

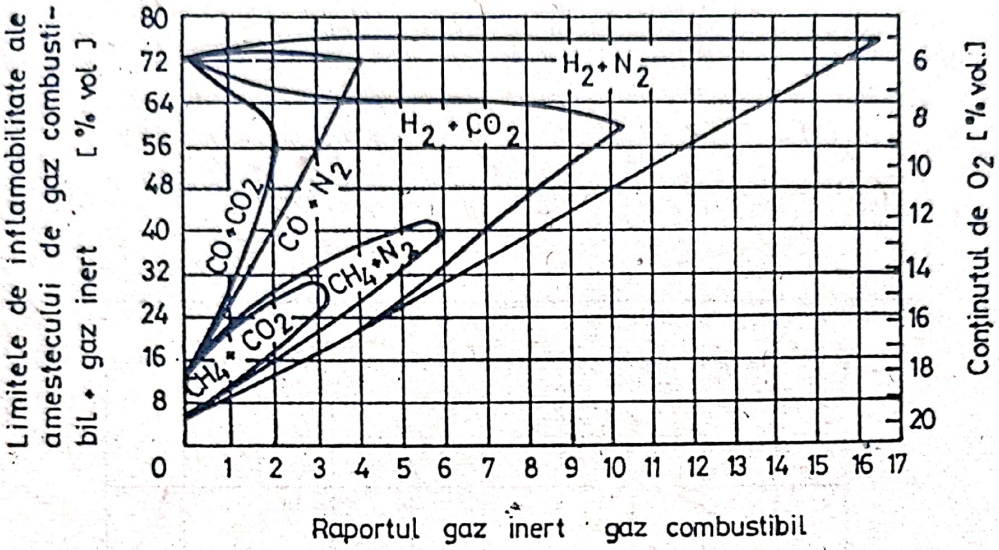


Fig. 6.2. Limitele de inflamabilitate ale oxidului de carbon, metanului și hidrogenului cu diverse amestecuri de aer: azot sau bioxid de carbon: aer.

Tabelul 6.3

Conținutul maxim de oxigen, pentru inertizarea amestecurilor de combustibil — aer cu azot sau, bioxid de carbon la temperatura și presiunea ambiantă

Combustibilul	Conținutul maxim de O_2 (% vol.) în amestec	
	aer/azot	aer/bioxid de carbon
1	2	3
Gaze și vapori		
Alcool metilic	10,0	13,5
Alcool etilic	10,5	13,0
Acetonă	13,5	15,5
Benzen	11,0	14,0
Butadienă	10,0	13,0
n-Butan	12,0	14,5
i-Butan	12,0	15,0
Ciclopropan	11,5	14,0
Etan	11,0	13,0
Etilena	10,0	11,5
Hexan	12,0	14,5
Hidrogen	5,0	6,0
Metan	12,0	14,5
Oxid de carbon	5,5	6,0
Pentan	11,5	14,0
Propan	11,5	14,0
Propilenă	11,5	14,0

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6.3 (continuare)

1	2	3
Pulberi		
Anhidridă ftalică		14,5
Hexametilentetramină		14,5
Lignină		17,0
Plută		14,0
Polietilenă		13,0
Polistiren		14,5
Poliacetat de vinil		17,0
Sulf		11,0

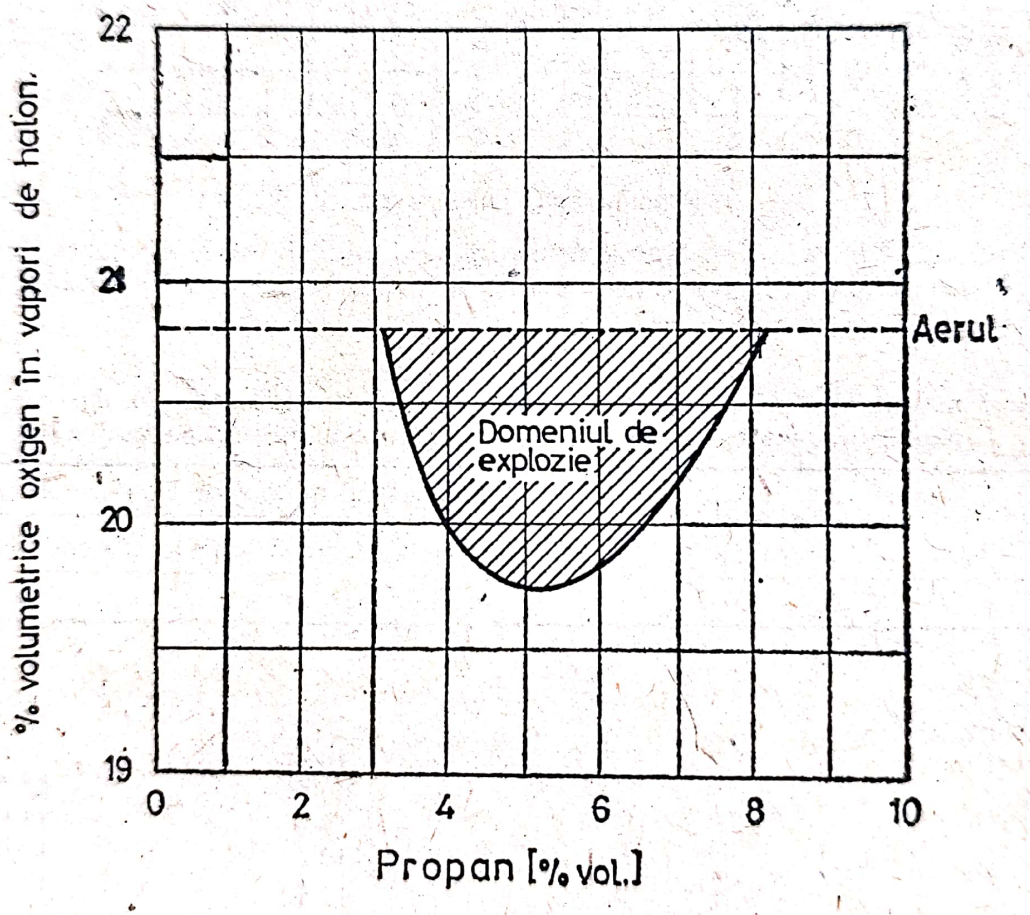


Fig. 6.3. Efectul de inhibare al halonilor asupra limitelor de explozie ale propanului.

În fig. 6.3 este dat efectul inhibitor al halonilor asupra amestecurilor de propan-oxigen. Pe cînd la inertizarea cu azot sau bioxid de carbon, concentrația minimă de oxigen, capabilă să mai producă o explozie este de 11,5% vol. O_2 respectiv 14,1% vol. O_2, la inertizarea cu haloni (inhibare) chiar la 19,8% vol. O_2 nu se mai poate produce explozia propanului [9].

Scanned with OKEN Scanner

O serie de pulberi au uneori un efect de inertizare superior chiar inhibitorilor, cu condiția ca să fie bine amestecate cu gazele de explozie și să aibă 30—50% din granule cu diametru mai mic de 20 microni. Pentru amestecurile stoechiometrice de hidrogen-aer este necesară cea mai mare cantitate de adaos de pulbere de inertizare. Printre pulberile de inertizare (denumite uneori și pulberi de stingere) se află fosfatul de amoniu, clorura de calciu ș.a.

6.2. INERTIZAREA PULBERILOR

Pulberile de cărbune pot fi de asemenea diluate cu materiale inerte, tot sub formă de pulbere fină, pentru a preveni exploziile. Dacă aprinderea se face cu un amestec combustibil gazos, care precede amestecul exploziv format din pulbere-aer, cu 60—75 cm, atunci cantitatea de diluant (pulbere de steril) necesară prevenirii exploziei, depinde numai de energia sursei. La o concentrație a gazului natural în aer, cuprinsă între 6,5—9,5% vol. procentul de diluant variază de la 40 la 65%.

Așa cum s-a arătat în cap. 1, (1.3.7) diluarea pulberilor combustibile în amestec cu aerul, pentru a preveni exploziile se poate face și prin inertizare cu vapori de apă sau cu gaze inerte — CO_2, N_2, ș.a.

Și amestecurile hibride pot fi inertizate pentru a preveni exploziile, dar în aceste cazuri, diluarea se stabilește prin determinări de laborator.

Pentru a determina condițiile în care pulberea de cărbune amestecată cu diluanți nu mai poate exploda, într-o mină, s-au făcut încercări prin amorsare cu pulbere de pușcă și cărbune. În încercările efectuate s-au folosit ca diluanți pulbere de piatră de var sau vapori de apă. Din fig. 6.4 se observă că procentul de diluant în pulberea de cărbune depinde mai ales de energia sursei de aprindere [12]. S-a folosit cărbune cu conținut de 41% volatile și cu 85% granule cu diametrul sub 75 microni, iar pulberea de diluare cu 55—85,5% granule sub 75 microni.

La pulberi este preferabil să se folosească termenul de „diluant" în locul celui de „inert" deoarece pe lîngă inertizare se mai produce uneori și un efect chimic suplimentar.

Cele mai multe date asupra adaosurilor de dilunați pentru prevenirea exploziilor, se găsesc cu referire la praful de cărbune din mine. Totuși, pentru diverse pulberi industriale, de polimeri, plută, făină, zahăr, aluminiu etc. se găsesc determinări asupra procentului de diluanți necesari pentru a preveni exploziile.

În diagrama din fig. 6.5 sînt date procentele de pulbere de diluant necesare prevenirii exploziilor pulberilor de rășină fenolformaldehidică în amestec cu aerul, determinate în aparate cu tub vertical și aprindere cu spirală caldă sau cu bujie.

Scanned with OKEN Scanner

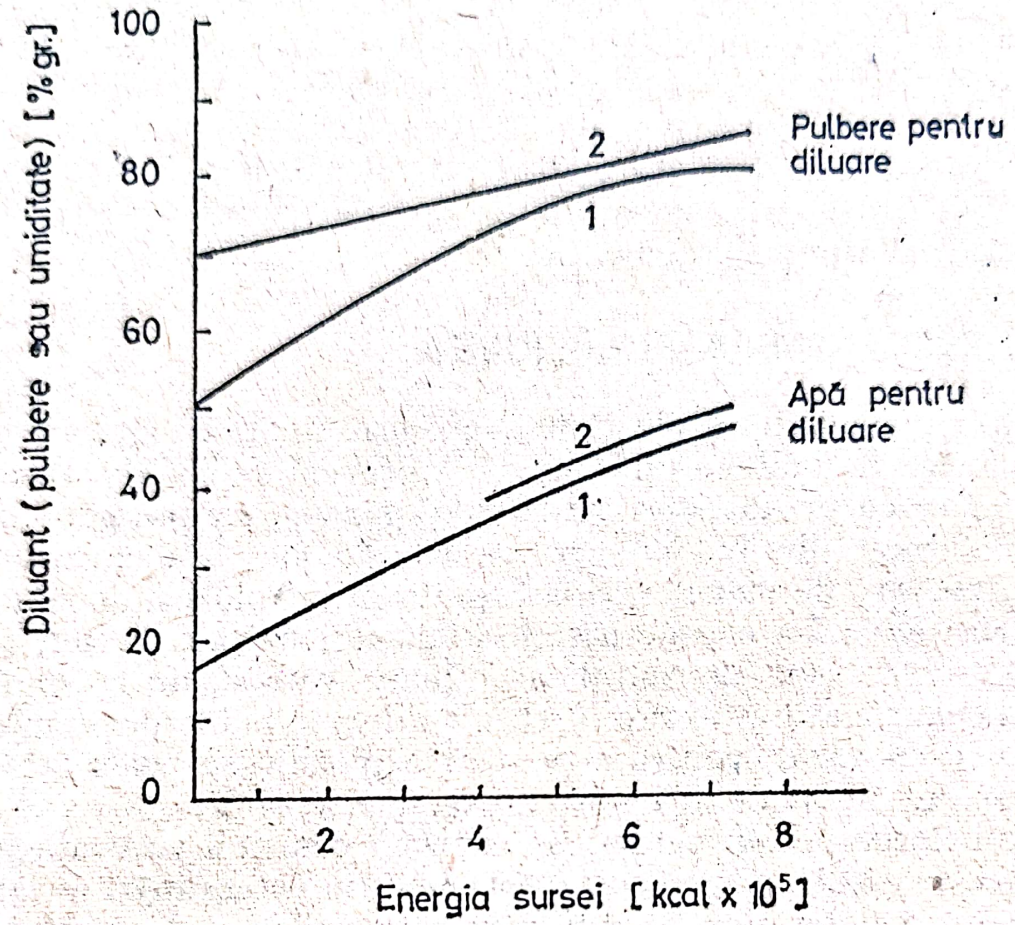


Fig. 6.4. Dependența procentului de diluanți (pulbere sau vapori de apă) de energia sursei de aprindere:

(*1* și *2* arată încercările cu diverse concentrații de cărbune, cu 41% volatile și 55—85,5% granule sub 75 μ).

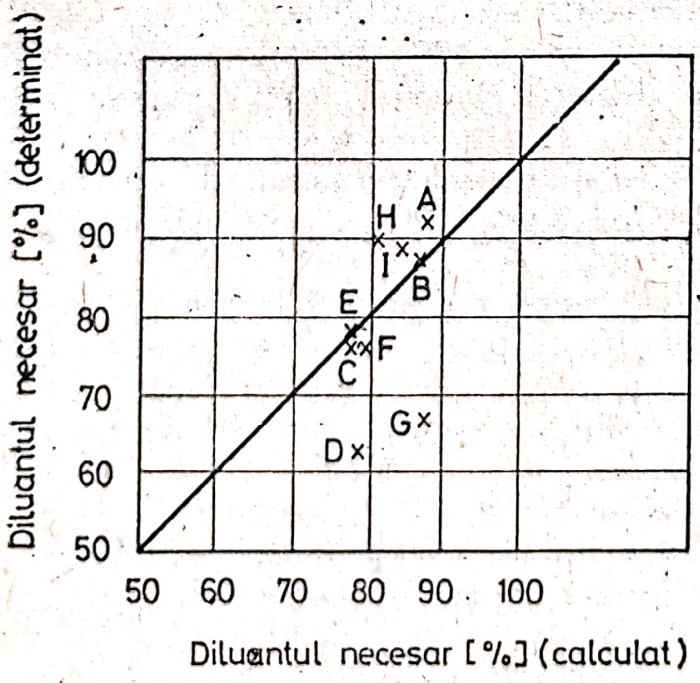


Fig. 6.5. Procentul de pulbere din diverși diluanți necesari pentru prevenirea exploziilor pulberilor de rășini fenol formaldehidice. Determinările s-au făcut în aparate cu tub vertical și aprinderea cu bujie:

A — carbonat de bariu; *B* — sulfat de bariu; *C* — carbonat de calciu; *D* — sulfat de calciu; *E* — oxid de magneziu; *F* — bicarbonat de sodiu; *G* — iodură de sodiu; *H* — bioxid de titan; *I* — bioxid de zirconiu.

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul 6.4 sînt date procentele de diverși diluanți, necesari pentru oprirea propagării flăcării în făină de grîu și pulbere de plută, de anumite granulații.

Tabelul 6.4

Oprirea propagării flăcării în făină de grîu și pulbere de plută cu ajutorul unor diluanți [12]

Pulberea de diluant	Diluant cu dimensiunea particulelor 66μ	Diluant pentru oprirea propagării flăcării, %	
		Făină de grîu cu min 72% < 66μ	Pulberi de plută cu min. 39% < 66μ
Carbonat de magneziu	72	67	72
Carbonat de calciu	160	46	63
Clorură de sodiu	—	18	42
Bicarbonat de sodiu	75	8,5	43

O atenție deosebită merită influența umidității, a amestecurilor de pulberi cu aer și vapori de apă sau a apei de cristalizare ori adsorbită, ca diluant pentru împiedicarea producerii exploziilor.

Adaosul de apă la amestecul de pulbere de cărbune cu praf de piatră poate conduce la o dispersie complicată din cauza producerii unor aglomerări și a creării unor zone cu concentrații foarte deosebite.

O complicație separată apare la pulberea de cărbune din cauză că odată cu creșterea procentului de volatile crește și procentul de umiditate pe care o poate reține.

Determinările experimentale arată că procentul de apă de diluare necesar împiedicării producerii exploziilor amestecurilor de pulbere fină de cărbune cu aer sînt dependente mai ales de energia sursei de aprindere. La o dispersie favorabilă, amestecuri de pulbere fină de cărbune, cu pînă la 48% umiditate, pot fi încă făcute să explodeze, dacă energia sursei de aprindere este suficient de mare. Aceste date arată că efectul de inertizare al umidității este incomparabil mai mare decît al pulberilor inerte, la aceeași energie a sursei de aprindere și cu cărbune de aceeași calitate și granulație, este necesar să se adauge 88% diluant sub formă de pulbere inertă. Între acești doi diluanți există și o relație, care arată procentele de umiditate (u) și de pulbere inertă (s) care trebuie adăugată prafului de cărbune, astfel încît indiferent de energia sursei de aprindere, explozia să nu se mai poate produce [12]:

$$u = 61 - 0{,}74\,s \qquad (6.1)$$

Acest lucru înseamnă de fapt că umidificarea pulberilor de cărbune din mine cu vapori de apă împiedică declanșarea sau evoluția unei explozii, iar siguranța în mină crește dacă se montează duze, jeturi sau sprinclere în lungul galeriilor. Ele au totodată un efect de aglomerare și de fixare a prafului de cărbune împiedicînd producerea dar mai ales propagarea exploziilor.

Este evident că împiedicarea producerii și propagării exploziilor de pulberi prin adaosuri de pulberi inerte sau prin umidificare sau prin amîndouă, reprezintă cazuri foarte particulare și industrial sînt practic inaplicabile deoarece:

— separarea pulberilor în fazele următoare este foarte grea sau aproape imposibilă;

— uscarea după umidificare este scumpă și de durată, chiar prin procedee intensive (fluidizare, uscătoare tambur, măcinare etc.).

Din această cauză, în practica industrială se folosesc tot procedeele de inertizare cu gaze care nu reacționează cu pulberile și cu aerul, de obicei, azot, bioxid de carbon ș.a. În principiu, amestecul de pulbere cu aer se diluează cu gazul inert, pînă cînd propagarea flăcării sau inițierea unei explozii nu mai este posibilă. Diverse amestecuri de pulberi cu aer și bioxid de carbon sau azot pot fi aduse sub limitele de explozie, dacă de exemplu, pulberea de aluminiu nu conține mai mult de 9% O_2 (restul fiind azot) sau 7% O_2 (restul fiind CO_2) sau 7,5% O_2 (dacă inertul are 80% N_2 și 20% CO_2).

Diluanții gazoși au avantajul că, mai ales în absența substanțelor condensabile ca apa, alcoolii, solvenții etc., se separă relativ ușor de pulberi pe filtre, cicloane, șicane etc. Din această cauză, pentru prevenirea exploziilor în procesele industriale care lucrează cu pulberi,, pentru o serie de operații unitare, ca mărunțire, transport, uscare fluidizare, transfer de căldură etc., se face inertizarea cu gaze.

Inertizarea cu gaze mai prezintă și avantajul creșterii energiei necesare pentru aprindere, cu scăderea concentrației de oxigen, pînă cînd, indiferent de intensitatea sursei, fenomenul nu mai are loc.

În practica industrială însă, nu se face o inertizare de tipul celei descrise mai sus, prin diluare cu gaz inert pînă cînd concentrația oxigenului scade sub anumite limite pentru a preveni producerea exploziilor, de obicei se amestecă pulberile direct cu gaz inert (care conține sub 1% oxigen, sau chiar numai cîteva ppm) și se lucrează în condiții de siguranță practic absolută. Și în aceste cazuri, se iau unele măsuri de limitare a creșterii presiunii, așa cum se va vedea mai departe, în capitolele următoare, ca de exemplu, montarea unor discuri de rupere, a unor clapete ș.a.

Influența temperaturii și presiunii asupra limitelor de explozie, la reducerea concentrației de oxigen prin inertizare este nesemnifica-

Scanned with OKEN Scanner

tivă, în condițiile lucrului cu gaze inerte și pulberi combustibile, în absența aproape totală a oxigenului, acești factori nu se iau practic în considerare. Nivelul de temperatură și de presiune are însă o oarecare importanță la amestecurile hibride, de pulberi în amestec cu vapori condensabili și gaze inerte, în scopul evitării condensărilor și al aglomerării pulberilor, al „lipirii" lor de țesăturile filtrelor, de pereții cicloanelor, al separatoarelor, al conductelor de transport etc.

Condițiile de temperatură și de presiune se mențin în aceste cazuri astfel încît să nu se atingă punctul de rouă al vaporilor condensabili, respectiv temperatură cît mai ridicată sau presiune joasă.

6.3. PROCEDEE INDUSTRIALE PENTRU INERTIZARE. APLICAȚII LA GAZE ȘI VAPORI COMBUSTIBILI

Punerea în funcțiune, exploatarea și oprirea instalațiilor industriale care folosesc substanțe combustibile sub formă de gaze, lichide sau pulberi, sau a altor amestecuri explozive de exemplu amestecuri de hidrogen cu halogeni, ($C_2N_2+O_3$), ($HCN+F_2+O_2$) ($H_2N\ NH_2+O_2$) etc.) necesită o sursă de gaz inert, pentru operații de inertizare, evacuarea oxigenului sau a substanțelor combustibile, în diverse faze ale procesului tehnologic.

Sursa de gaz inert, de obicei azot și rareori bioxid de carbon, trebuie să asigure un debit suficient pentru o operație care înlătură complet pericolul de explozie, să se găsească la o presiune superioară celei a instalației care se purjează și să fie disponibilă în orice moment.

În rafinării și complexele petrochimice, ca și în alte instalații care prelucrează substanțe combustibile trebuie să existe „o rețea internă" de gaz inert, la care se racordează instalațiile, depozitele, parcurile de rezervoare, rampele etc. Sursa de gaz inert (de obicei instalații de oxigen și de azot, generatoare de azot prin combustia hidrogenului, metanului etc. CO_2 din purje industriale sau zăcăminte naturale ș.a.) trebuie să asigure un debit și presiune suficiente pentru cazul unei simultaneități ridicate a consumatorilor. În unele instalații cu pericole deosebite (de exemplu instalații pentru producerea sau utilizarea acetilenei) se stochează azotul în rezervoare tampon, la presiuni de 6—9 bari. În cazul consumării gazului inert, deci a scăderii presiunii, o instalație de comprimare racordată la rețeaua de gaz inert, intră automat în funcțiune, reîntregind presiunea din rezervor. Repornirea instalațiilor se poate face numai dacă disponibilitatea gazului inert la parametrii prescriși este asigurată. Stocarea gazului inert se mai face și sub formă lichidă, la presiuni de cîțiva bari și temperaturi scăzute, evaporatoarele intrînd automat în funcțiune la scăderea presiunii din rețeaua de gaz inert.

Scanned with OKEN Scanner

Inertizarea în instalațiile industriale constă în următoarele operații:

— îndepărtarea oxigenului din conducte, rezervoare, utilaje etc. și înlocuirea lui cu gaz inert. Operația are loc mai ales la punerea în funcțiune a instalațiilor;

— îndepărtarea substanțelor combustibile prin purjare cu gaz inert;

— menținerea unei atmosfere de gaz inert deasupra nivelului de lichide combustibile, cu punct de fierbere sub 80°C, în timpul depozitării sau al exploatării, pentru evitarea pericolului formării amestecurilor explozive sau a oxidării substanțelor depozitate, sau în procesele de fabricație.

6.3.1. Îndepărtarea oxigenului

Din cele 6 operații principale necesare punerii în funcțiune a unei instalații care lucrează cu hidrocarburi [8], eliminarea aerului înainte de introducerea hidrocarburilor este în general cea mai importantă care asigură pornirea fără pericole.

Alegerea mediului pentru îndepărtarea oxigenului depinde de materialul de construcție al instalației, de procesul tehnologic și substanțele care se prelucrează și de costul materialului de purje. Aburul sau apa sînt cele mai ieftine materiale de purje dar domeniul lor de aplicare este relativ restrîns, deoarece de cele mai multe ori, odată cu inertizarea se face și uscarea instalației, de multe ori pînă la puncte de rouă de —70°C.

Aburul și apa prezintă pericolul de îngheț, de pătrundere în circuitele de automatizare, de distrugerea unor cauciucări etc. Oricum, atunci cînd aburul este prescris ca agent de inertizare, el trebuie introdus pe la partea inferioară a instalației, nu numai că este mai ușor decît aerul, dar și pentru că prin condensare dă un efect de refluxare și de curățire a instalației.

În cazul folosirii gazelor inerte pentru evacuarea aerului, acestea trebuie să îndeplinească o serie de condiții, ca de exemplu: să aibă un conținut de oxigen de max. 10 ppm, uneori, pentru scopuri speciale (evitarea formării peroxizilor de ex.) sub 1 ppm, să fie uscat, pentru ca odată cu inertizarea să se poată face și uscarea, să aibă presiune mai mare decît cea din instalația de purjat etc. Pentru anumite scopuri, ținînd seama că cea mai mare parte a amestecurilor de hidrocarburi cu oxigen și azot nu mai prezintă pericol de explozie sub 10% vol. O_2 se poate folosi și gaz inert cu pînă la maximum 1% O_2.

Inertizarea (uneori legată și de uscare) se face după caz, funcție de substanțele care urmează să fie folosite în procesul de fabricație și conform cu prescripțiile tehnologice, pînă la 0,5% vol. oxigen, preferabil pînă la 0,0% O_2 (adică sub o zecime de procent) dacă nu sînt indicate condiții speciale.

Scanned with OKEN Scanner

O atenție deosebită trebuie acordată locurilor și direcțiilor de introducere a gazului inert astfel încît să se asigure o curgere „piston" pe cît posibil și să nu rămînă „pungi" de aer sau locuri nepurjate. De asemenea, nu este indicat ca pe baza rutinei să se facă o purje de un anumit debit sau un anumit timp pentru instalație; în toate cazurile, se consideră operația de îndepărtare a oxigenului terminată, cînd analizele Orsat sau de analizor automat din mai multe locuri indică procentul de oxigen remanent prescris.

În ceea ce privește alegerea gazului inert între bioxidul de carbon și azot, acesta din urmă este preferabil cu excepția unor cazuri limitate și anume, pentru pulberile de Mg și Zn, pe cînd bioxidul de carbon prezintă o serie de inconveniente în multe cazuri, ca de exemplu: corodează instalațiile din oțel carbon, este contraindicat în transportul pulberilor de Mg, Al/Mg, Zr, Ti, U este mai greu decît aerul și necesită energie de vehiculare mai mare, este mai scump decît azotul, este solubil în apă etc.

6.3.2. Îndepărtarea substanțelor combustibile

Această fază a procesului de oprire a unei instalații cuprinde, pe lîngă îndepărtarea propriu-zisă a substanțelor combustibile și introducerea aerului în instalație pentru ca personalul care intră în aparate pentru inspecție, revizie, înlocuiri de materiale (filtre, dispozitive de subpresurizarea etc.) sau reparații, să lucreze în condiții de securitate.

Substanțele combustibile care trebuiesc îndepărtate din instalațiile tehnologice sînt de trei feluri: gaze, lichide (și lichide uleioase, vîscoase sau cu suspensii) și publeri.

Îndepărtarea lor se face după caz, cu gaz inert sau cu abur, prin inundare cu apă sau prin spălare cu solvenți incombustibili și prin aspirația prafului cu aspiratoare speciale etc. [1, 8, 9].

Folosirea gazului inert pentru purjare in prima fază este necesară în aproape toate cazurile; la instalațiile care lucrează cu gaze, poate fi folosit numai gazul inert, la celelalte împreună cu solvenți sau cu aspiratoarele de praf.

La purjarea cu gaz inert se va ține seamă de procedura din subcap. 6.2.1, de data aceasta făcîndu-se analize de gaze combustibile în efluent și din aparatele principale, astfel încît concentrația lor să fie la terminarea operațiunii de inertizare sub 0,0% în volume.

Folosirea gazului inert cu CO_2 este posibilă dacă acesta nu are influență nefavorabilă asupra catalizatorilor.

Inundarea cu apă este o operație relativ ieftină și sigură, există o serie de restricții și condiționări: fundațiile să fie fost dimensionate pentru a suporta greutatea apei, lichidele de evacuat să fie mai ușoare

Scanned with OKEN Scanner

decît apa, catalizatorii să nu fie deteriorați de prezența apei etc. Apa de evacuare trebuie să fi depoluată într-o stație de separare mecanică și de epurare biologică, iar instalația uscată cu aer cald pentru a preveni urmările prezenței apei (îngheț, înfundări etc.)

Dacă substanțele combustibile sînt lichide, uneori grele, vîscoase, toxice sau cu efecte nocive și poluante, întreaga instalație trebuie curățată prin spălare cu solvenți clorurați, în atmosferă de gaz inert. O bună purjare cu aer după inertizare este absolut necesară.

Este important să se menționeze că cele mai periculoase perioade, în care se produc de obicei explozii în instalațiile care lucrează cu substanțe combustibile, sînt cele de la punerea în funcțiune și oprire.

O evacuare insuficientă a substanțelor combustibile, o inertizare necorespunzătoare, aerisirea nesatisfăcătoare, intervenții în instalații fără purjarea, depresurizarea, inertizarea și aerisirea tuturor circuitelor, conduc în aproape toate cazurile la explozii și accidente grave.

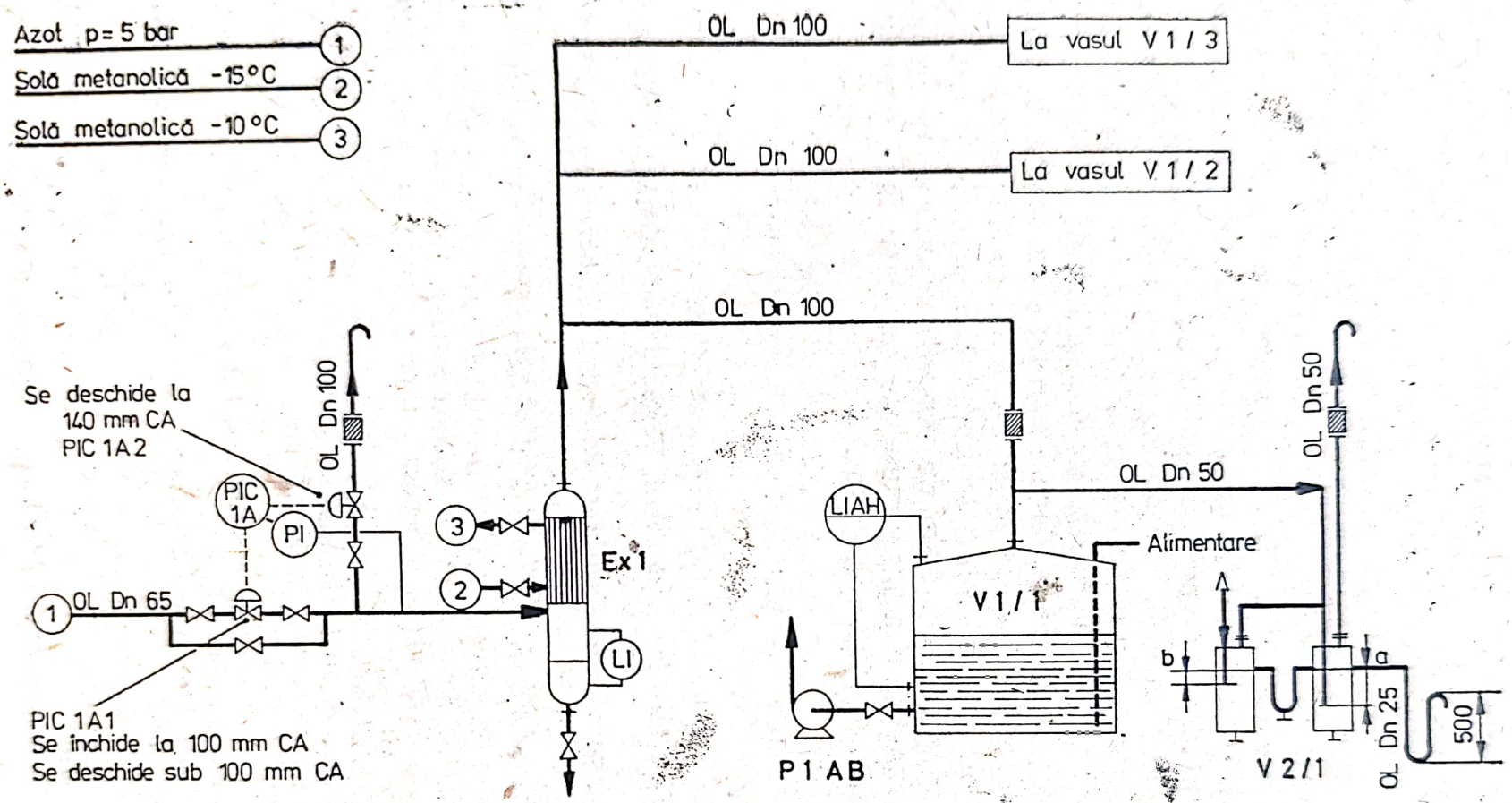
Din această cauză, este necesar ca procesele de evacuare a substanțelor combustibile, inertizare, aerisire, spălare, evacuare aer, reîntroducerea substanțelor combustibile să se considere încheiate numai pe bază de analize (de laborator, cu explozimetre, cu analizoare din sistemul de securitate etc.) și cu „permis de foc", care atestă că în interiorul aparatelor și conductelor instalației și în perimetrul instalației nu există amestecuri explozive.

6.3.3. Inertizarea rezervoarelor pentru depozitarea lichidelor combustibile ușor volatile

Rezervoarele atmosferice (mai ales de formă cilindrică verticală cu volume de la 100 m³ pînă la mii de metri cubi) care depozitează lichide cu puncte de fierbere scăzute, pînă la 60—80°C pot prezenta două neajunsuri principale: formarea amestecurilor explozive deasupra nivelului de lichid, prin amestecarea aerului cu vaporii combustibili și pierderi ale lichidului prin evaporare și evacuare în atmosferă la creșterea nivelului (la scăderea nivelului se aspiră aer în rezervor).

Din această cauză, la depozitarea lichidelor cu tensiune de vapori ridicată, care la temperaturi ambiante maxime pot forma amestecuri explozive cu aerul sau care se cer a fi depozitate în absența oxigenului, (de exemplu stirenul) se exploatează sub pernă de azot. În fig. 6.6 este dată schema unui depozit care se exploatează sub pernă de azot. Azotul, la presiunea de maximum 100 mm CA (coloană de apă) reglat de PIC $1A_1$ este trecut prin răcitorul Ex_1, răcit cu solă metanolică, la rezervoarele V_1, V_2 ... Cînd pompele P_1A/B scot lichid din rezervor, azotul înlocuiește volumul dislocuit. Cînd se încarcă rezervorul cu lichid,

Scanned with OKEN Scanner



Notă: – Închizătoarele V 2 / 1,2,3 vor fi prevăzute cu motorină cu punct de congelare -40 °C ; în cazul utilizării altui lichid, înălțimile de imersare în lichid trebuie astfel alese încît să se asigure următoarele închideri: a = 200 mm CA ; b = 40 mm CA.

– Evacuările de gaze în atmosferă vor fi trimise la o cotă la care nu prezintă pericol pentru oameni în eventualitatea existenței substanțelor toxice.

Fig. 6.6. Sistem de inertizare al unor rezervoare:

1 – răcitor cu solă; $P_{1, A, B}$ – pompă de descărcare rezervor; $V_{1/1}$, $V_{1/2}$, $V_{1/3}$ – rezervoare; $V_{2/1}$, $V_{2/2}$, $V_{2/3}$ – închizătoare hidraulice.

azotul amestecat cu vaporii lichidului depozitat este evacuat prin condensatorul Ex_1 care condensează cea mai mare parte a vaporilor, prin PIC $1A_2$ și prin opritorul de flăcări, în atmosferă. PIC $1A_2$ se deschide la o presiune mai mare de 100 mm CA iar PIC 1A ; se închide la o presiune mai mare de 100 mm CA. Închizătoarele hidraulice V_4 cu motorină în loc de apă în cazul de referință) asigură o securitate suplimentară împotriva pericolului deformării rezervoarelor, aspirînd aer sau refulînd direct în atmosferă vaporii, în cazul în care sistemul de azot de inertizare n-ar funcționa. În acest caz, la o suprapresiune de 200 mm CA vaporii sînt evacuați în atmosferă prin închizătorul hidraulic din dreapta, printr-un coș prevăzut de asemenea cu opritor de flăcări. La o depresiune mai mare de 40 mm CA (la golirea rezervorului) închizătorul hidraulic din stînga permite intrarea aerului, evitînd deformarea rezervorului. Dacă există mai multe rezervoare cu același lichid, sau cu lichide ai căror vapori nu au importanță dacă se impurifică reciproc, toate rezervoarele pot fi conectate la același sistem de azot. Dacă impurificarea reciprocă cu lichide nu este permisă, se instalează sisteme de azot și răcitoare pe fiecare rezervor sau grup de rezervoare cu același lichid. După repunerea în funcțiune a sistemului de azot, se face purjarea în atmosferă a aerului introdus accidental.

BIBLIOGRAFIE

1. **Freitag, H. H.** *Handbuch der Raumexplosionen*, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim, Bergstr, 1965.
2. **Cook, A., Melvin,** *The Science of High Explosives*, Reinhold Publishing Corp, New York, Chapman & Hall London, 158.
3. **Birchall, D. James,** *The Classification of fire hazards and fire extinction*, Ernst Benn Ltd. London 1965.
4. **Fawcett, H. H., Wood, S. W.** *Safety and Accident Prevention in Chemical Operations*, Interscience, John Wiley & Sons New York, London Sydney, 1965.
5. * * * 7th International Symposium, Chemical Process Hazards VII, 1980 Symposium series No 58.
6. **Cook, T. M., Cullen, D. J.** *Chemical Plant and its operation*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, Second, Ed., 1980.
7. * * * BASF Symposium, Sicherheit in der Chemie, 15, Nov 1978. Ludwigshafen, Verlag Wissenschaft und Politik.
8. **Vervalin, H. Charles,** *Fire Protection Manual*, Gulf Publishing Company, Book Division, Houston, Texas Second. Ed., 1973.
9. **Bartknecht, W.** *Explosionen, Ablauf und Schutzmossnahmen*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
10. **Burgoine, H. J.** *Chemical and Process Engng.* April 1961, p. 157—161.
11. **Lewis, B., von Elbe, G.** *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Academic Press, New York, 1951.
12. **Palmer, N., K.** *Dust Explosions and Fires*, London Chapmann and Hall, 1973.

Scanned with OKEN Scanner

7.

Dispozitive și procedee pentru prevenirea, limitarea urmărilor și a extinderii exploziilor

Instalațiile care lucrează cu gaze, vapori, lichide sau pulberi combustibile, trebuie să fie prevăzute după caz, cu:

— aparate și procedee care: previn producerea, micșorează sau anulează intensitatea exploziilor;

— aparate și procedee care limitează urmările sau extinderea exploziilor.

Din prima categorie fac parte procedeele de inhibare, de inertizare, de subpresurizare, stingătoarele rapide, coșurile de dispersie și faclele, detectoarele de fum și de flăcări, sistemele de analiză a mediului de lucru din hale și de pe platformele deschise (cu alarmare) ș.a.

Din cea de a doua categorie, fac parte clapetele de explozie, discurile de rupere, opritoarele de flăcări și de explozii, închizătoarele hidraulice ș.a.

În cele ce urmează, se va face o descriere a acestor procedee, aparate și dispozitive, cu tipurile și variantele constructive mai importante și mai ales cu domeniile de aplicare și elementele de bază pentru dimensionarea lor. Avînd în vedere că o parte din aceste aparate sînt standardizate sau tipizate, asupra acestora se va insista mai puțin; ceea ce interesează cel mai mult în acest caz sînt criteriile de alegere a lor și mai ales eficiența în diverse aplicații.

7.1. SUBPRESURIZAREA

Instalațiile pentru subpresurizare sînt compuse din dispozitive care împiedică atingerea presiunii maxime de explozie din utilajele care lucrează cu gaze sau pulberi explozive, utilizînd mijloace de

Scanned with OKEN Scanner

stingere adecvate, cu care se inhibă explozia chiar din faza sa de început.

Cercetările în acest domeniu al subpresurizării au fost începute în 1948 [1], de către Glendinning și Mac Lennan, care aveau intenția să protejeze rezervoarele pentru combustibil din aeroporturi, împotriva incendiilor. Aplicațiile industriale au început din 1952, după 30 de ani fiind deja în exploatare peste 3 600 asemenea instalații, în industria lemnului, a maselor plastice, alimentară, farmaceutică, petrol și petrochimie, lacuri și vopsele etc.

În principiu, subpresurizarea constă în detectarea începutului exploziei cu un senzor special, cînd presiunea abia începe să crească, și comandarea rapidă a introducerii unui agent de stingere (haloni, pulberi, apă ș.a.) pentru stoparea continuării exploziei.

Posibilitatea subpresurizării unei explozii rezultă din faptul că relația presiune — timp în amestecurile explozive de gaz-aer urmează legea cubică (v. cap. 2 ecuația 2.5):

$$\dot{p} = K \frac{w_e^3 \tau^3 P}{V} \tag{7.1}$$

în care: $\dot{p}$ este presiunea în oricare moment, τ — timpul; w_e — viteza radială a flăcării; P — presiunea maximă de explozie; V — volumul în care are loc explozia.

Această lege cubică este valabilă pentru presiuni inițiale diferite de cea atmosferică, w_e fiind considerată constantă, și pentru presiuni mai mari decît $1/2\ P$ pentru aparate cilindrice verticale și care au raportul dintre lungime și diametru apropiat de unitate, și pentru arderi neturbulente. Se consideră că aprinderea se face în centrul geometric al vasului; turbulența și mai multe puncte de aprindere a amestecului măresc viteza de creștere a presiunii.

În fig. 7.1 este dată o familie de curbe din care se vede cum variază timpul necesar pentru atingerea unei anumite presiuni, cu volumul recipientului în care se produce explozia. Curbele sînt valabile pentru amestecurile de hexan și hidrocarburile asemănătoare, cu aer. Determinările au fost făcute de Glendinning în recipiente cu volume de pînă la 5,7 cm³ și verificate prin subpresurizări experimentale în recipiente de 28 m³ și presiuni de 1,4 bari. Teste efectuate în Suedia arată că se pot face subpresurizări în vase de circa 200 m³ și se sugerează extinderi pînă la 1 400 m³ [1].

Cu ajutorul diagramei din fig. 7.1 se pot face aproximări asupra timpului disponibil pentru o subpresurizare automată în amestecuri explozive de aer — hexan (sau hidrocarburi asemănătoare). De exemplu, într-un vas cu volumul de 0,28 m³ timpul necesar ca presiunea să ajungă

Scanned with OKEN Scanner

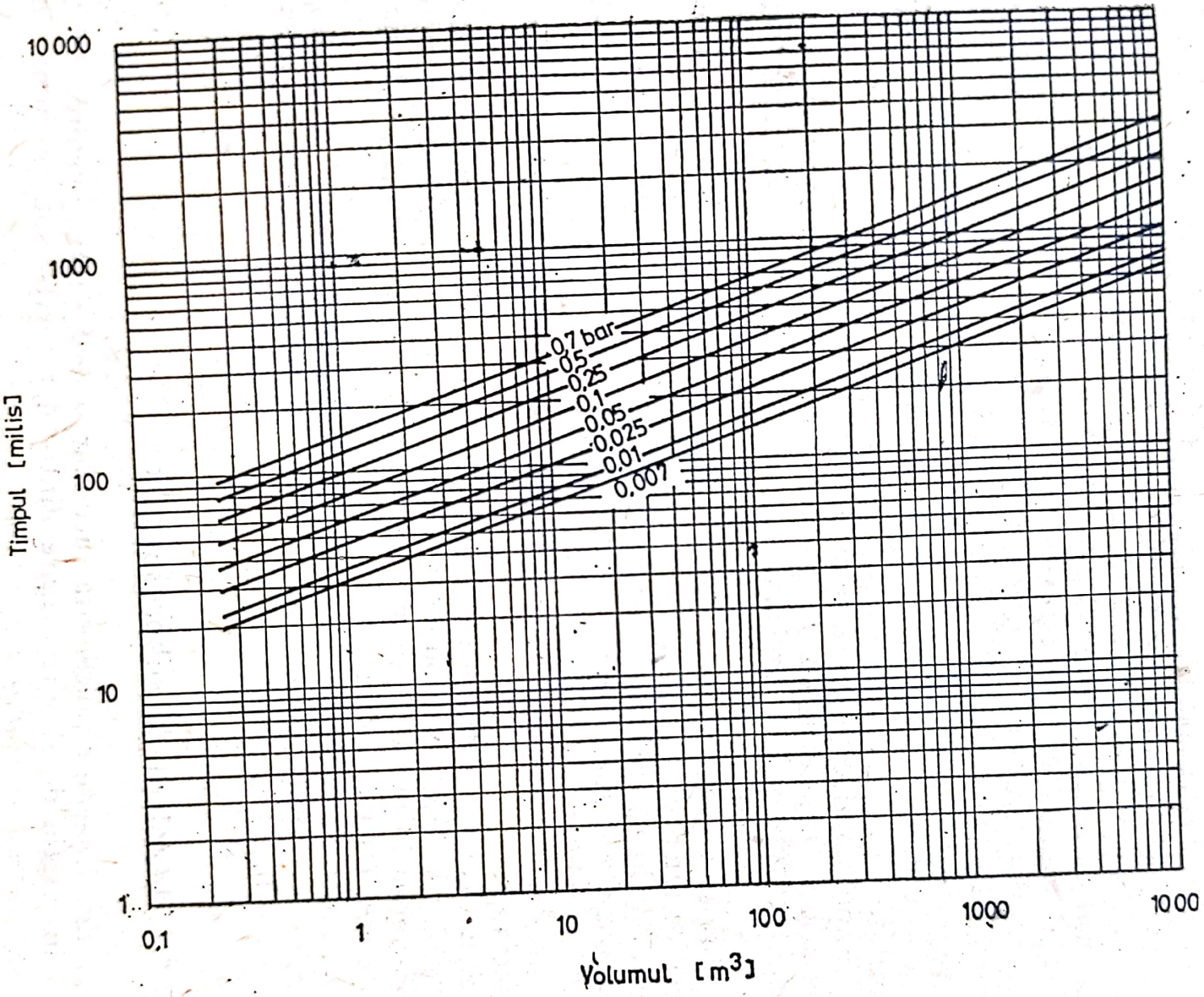


Fig. 7.1. Relația dintre volumul recipientului și timpul necesar pentru a atinge o presiune de explozie dată. Valabilă pentru hexan și hidrocarburi înrudite [3].

Scanned with OKEN Scanner

la 0,07 bari este de 45 milisecunde, pe cînd într-un vas de 2,8 m³ timpul necesar este de 90 milisecunde. Acest lucru înseamnă de fapt că este preferabil ca volumul să fie mai mare, însă în volume mai mari sînt necesare cantități suplimentare de material de stingere.

Timpul necesar pentru ca un sistem de subpresurizare să funcționeze, este suma următorilor timpi intermediari:

τ_d — timpul necesar din momentul începutului exploziei, pînă cînd detectorul sesizează creșterea de presiune;

τ_e — timpul (de egalizare) necesar creșterii presiunii pentru ca să se producă acționarea detectorului de explozie. Acesta depinde de poziția detectorului față de locul inițierii exploziei;

τ_f — timpul de acționare al distribuitorului de subpresant;

τ_s — timpul necesar pulverizării subpresantului în volumul recipientului.

Timpul total este suma celor 4 timpi consecutivi.

Dacă se consideră că recipientul care trebuie subpresurizat are volumul de 2,83 m³, iar presiunea la care trebuie să se declanșeze sub 0,007 bari, timpul τ_d este de circa 45 ms (fig. 7.1).

Timpul de egalizare, τ_e, depinde de geometria recipientului. Dacă pentru recipientul de 2,83 m³ se consideră că detectorul se află la 3,7 m distanță de locul inițierii exploziei (cazul cel mai defavorabil) la o viteză de propagare a sunetului de 3,4 ms timpul de egalizare τ_e va fi de $(3,7 \times 3,4) \approx 12$ ms.

τ_f este dependent de acționarea electrică și se poate încadra într-o milisecundă.

Suma celor trei timpi intermediari este de 58 ms. După diagrama din fig. 7.1, la 58 ms corespunde o presiune de 0,017 bari. Dacă se dorește ca presiunea în recipient să nu depășească 0,17 bari, atunci se dispune de 102 ms. Deci $\tau_s \approx 44$ ms.

În practică există posibilitatea de inertizare în 10 ms, cu ventile cu deschidere rapidă și cu presiuni de dispersie de peste 100 bari în rezervorul cu subpresor.

7.1.1. Instalații de subpresurizare

În fig. 7.2 este reprezentată succesiunea desfășurării evenimentelor într-o instalație de subpresurizare dintr-un rezervor sub presiune, în care se inițiază o explozie.

Dacă presiunea din rezervor începe să crească peste cea normală de lucru, din cauza inițierii unei explozii în gazul (pulberea) combustibil, ea are o viteză constantă în toate direcțiile și se propagă ca o undă, cu viteza sunetului (*1*). Unul sau mai multe detectoare de presiune, ampla-

Scanned with OKEN Scanner

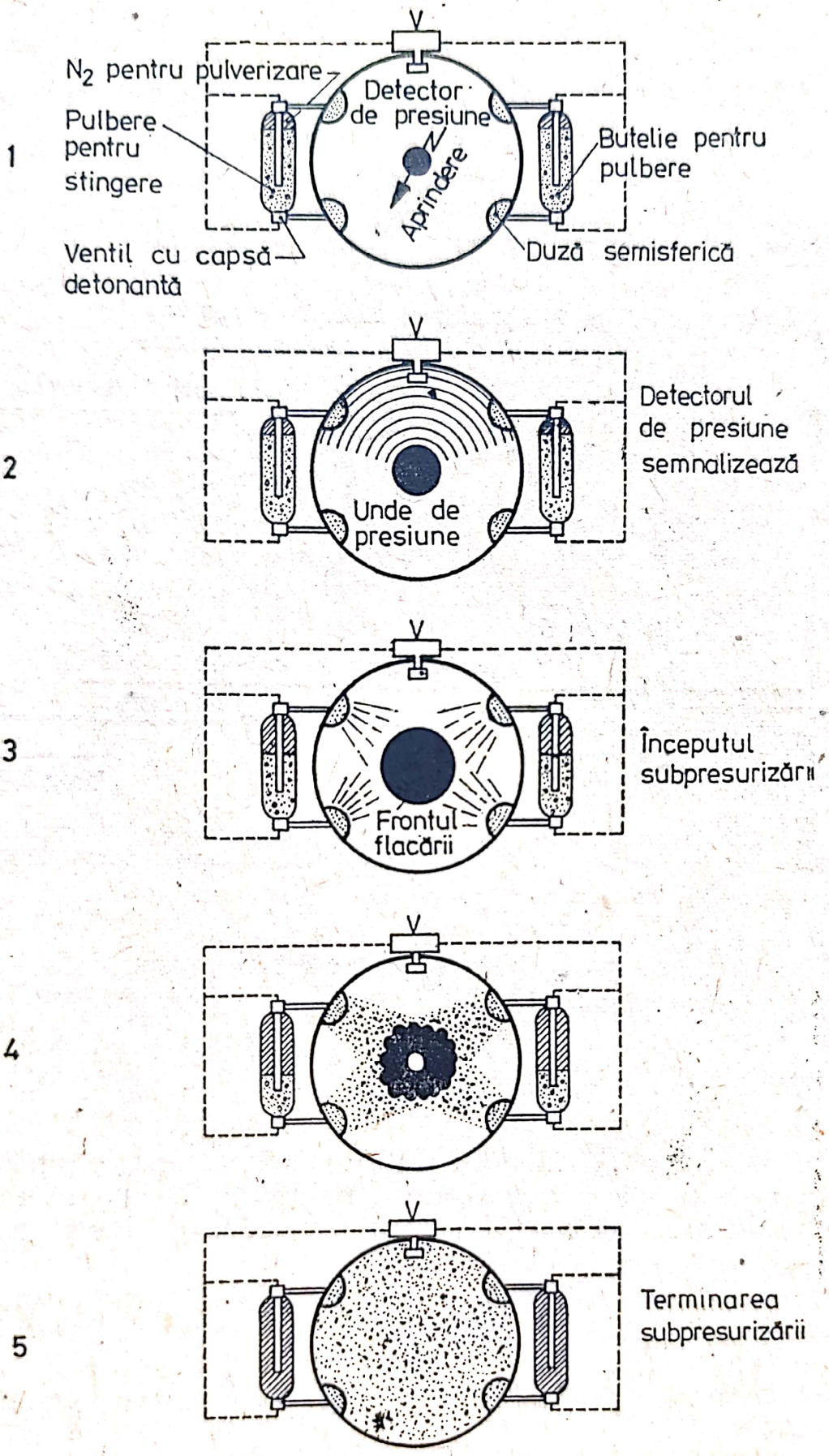


Fig. 7.2. Eficiența subpresurizării într-un rezervor, reprezentată schematic.

Scanned with OKEN Scanner

sate în locuri potrivite sesizează creșterea presiunii (*2*) și printr-un amplificator adecvat, comandă ventilele de deschidere rapidă ale sistemului de stingere (*3*). Agentul de stingere este pulverizat prin duze speciale în timp extrem de scurt, explozia este oprită aproape instantaneu, astfel încît în locul unei creșteri cu 7—10 bari a presiunii, aceasta, datorită sistemului de subpresurizare poate fi redusă la sub 1 bar (*4*, *5*).

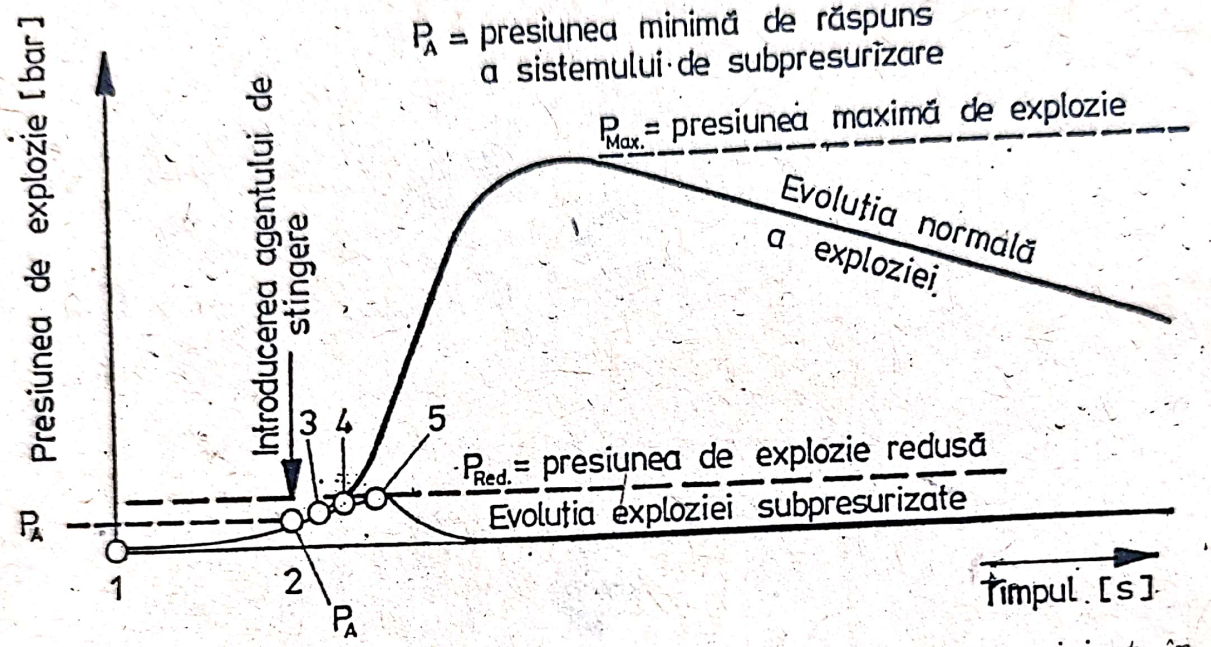


Fig. 7.3. Evoluția normală și subpresurizată a presiunii într-un recipient în care s-a inițiat o explozie. Punctele 1 — 5 corespund cu reprezentarea din fig. 7.2.

În fig. 7.3 este reprezentată evoluția creșterii presiunii, fără sistemul de subpresurizare (punctat) și cu sistemul de subpresurizare.

7.1.2. Detectoarele de explozie

Se folosesc trei tipuri de detectoare: termoelectrice, optice și de presiune. Detectoarele trebuie să aibă o fiabilitate ridicată, să nu declanșeze la trepidații și să nu fie sensibile la mediul de lucru (coroziune, pulberi, vibrații etc.)

Detectoarele termoelectrice acționează la creșterea temperaturii mediului de lucru, cînd se inițiază explozia. Datorită propagării mai lente a căldurii, detectoarele termoelectrice ar trebui să se găsească cît mai aproape de locul inițierii exploziei, loc care de cele mai multe ori este necunoscut.

Detectoarele optice pot fi folosite cu succes în mediul gazos, dar la detectarea inițierii exploziilor în pulberi se întîmpină dificultăți, mai

Scanned with OKEN Scanner

ales la concentrații mari. În unele cazuri (pulbere de celuloză, licopodiu) detectarea inițierii exploziilor se face cînd presiunea a depășit 0,8 și chiar 1,8 bari, deci într-o fază în care subpresurizarea nu mai este posibilă [3].

Detectoarele de presiune sînt cele mai răspîndite și aplicabile în majoritatea cazurilor de subpresurizare. Ele se construiesc mai ales sub formă de membrană și piezoelectrice, așa cum se văd în fig. 7.4.

Detectoarele tip membrană sînt construite sub forma unei diafragme de oțel inoxidabil, pe care se montează un contact electric reglabil, pentru o presiune predeterminată (de construcție tip Graviner — Anglia). Pentru a minimiza coroziunea, contactele electrice sînt din platină, iar tensiunea de lucru este de circa 200 V. Detectoarele se construiesc cu compensare de temperatură, în intervalul 0—250°C pentru a nu afecta presiunea de operare.

Pentru a evita alarmele false datorită trepidațiilor, se montează de obicei două diafragme în unghi drept și se leagă electric în serie. După alte practici se suportă rigid detectorul de structura metalică, efectul trepidațiilor fiind minimizat. Presiunea de operare trebuie verificată la intervale regulate [1].

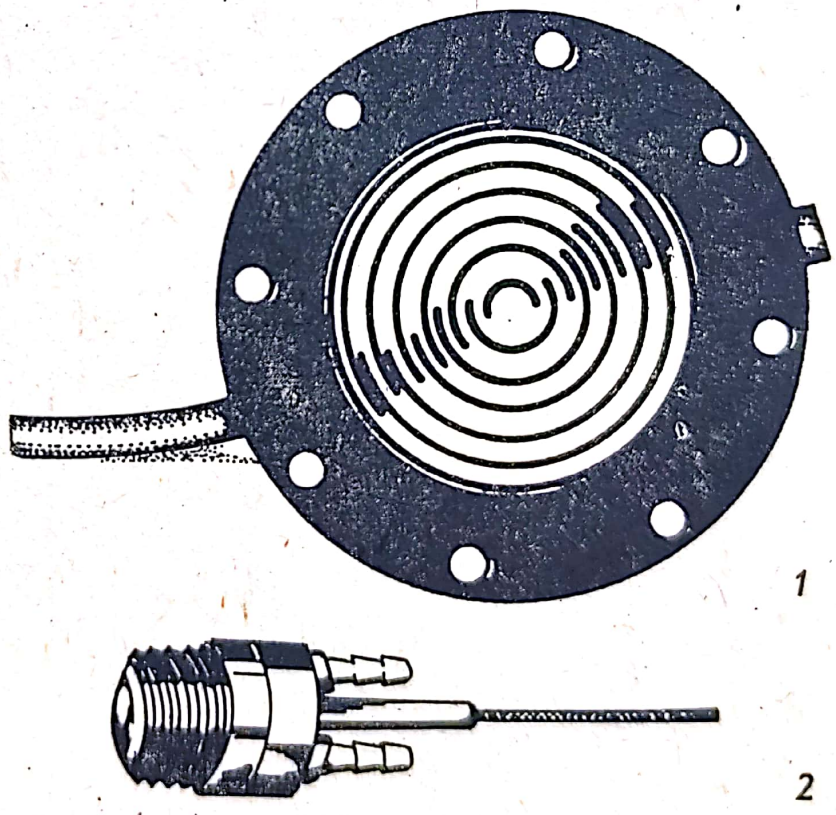


Fig. 7.4. Detectoare tip membrană (*1*) și piezoelectrice (*2*) pentru sistemele de subpresurizare.

7.1.3. Sistemul de stingere

Acesta se compune din trei părți principale: rezervorul pentru agentul de stingere, ventilele rapide și duzele de pulverizare.

Scanned with OKEN Scanner

Rezervorul este un recipient pentru presiuni de lucru de pînă la 120 bari, cu volum dependent de volumul vasului care trebuie subpresurizat. De obicei, cantitatea de agent de stingere (volumul rezervorului de agent de stingere) urmează legea cubică, respectiv volumul rezervorului este egal cu rădăcina a treia din volumul vasului care trebuie subpresurizat.

Agentul subpresurizant, lichid sau pulbere se menține la presiunea de 60—120 bari, cu azot. Rezervoarele pot avea ventile la ambele capete sau numai la unul. Pentru rezervoarele standardizate de 5,4 l se folosesc fie 2 ventile de 18 mm diametru nominal și 120 bari presiune sau un ventil de 80 mm diametru nominal dar cu presiunea de numai 60 bari [3].

Ventilele sau discurile pentru deschidere rapidă. Instalațiile care lucrează la presiuni mult superioare celei atmosferice și care au mari fluctuații de presiune în timpul exploatării prezintă dificultăți la proiectarea dispozitivului de golire rapidă a agentului de stingere din rezervor. În asemenea cazuri, se folosesc discuri din sticlă, care la comanda detectorului de presiune, se sparg cu ajutorul unor capse detonante, amorsate electric.

Ventilele de deschidere rapidă sînt construite sub formă de piston, fluture sau clapetă. Ele sînt ținute închise de un sistem de armare (de exemplu cu arc) care este lăsat liber prin detonarea electrică a unei capse. Deschiderea și evacuarea se face în mai puțin de 10 ms.

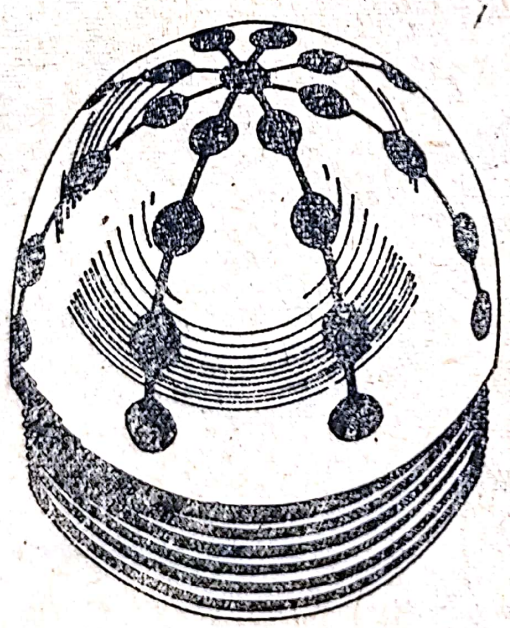


Fig. 7.5. Duză semisferică pentru pulverizarea agenților de stingere (gaze sau lichide).

Duzele pentru pulverizarea sau dispersarea subpresanților sînt construite sub formă semisferică cu găuri, ca în fig. 7.5.

Se pot folosi și alte sisteme mai ales pentru pulverizarea lichidelor, cu un singur orificiu, cu dispersie sub diverse unghiuri, etc.

Scanned with OKEN Scanner

7.1.4. Agenții de stingere și criteriile de alegerea lor

Rezultatele stingerii pe care le poate obține un sistem de subpresurizare depind în special de eficiența agentului folosit. Din fig. 7.3 se vede că între presiunea minimă de acționare P_A (care este presiunea la care sistemul de subpresurizare acționează pentru introducerea agentului de stingere) și presiunea de explozie redusă, P_{Red} (care este presiunea maximă pe care o poate atinge o explozie subpresurizată) există o relație dependentă de eficiența agentului de stingere. Cu cît diferența $(P_{Red} - P_A)$ este mai mică, cu atît agentul de stingere este mai adecvat. Așa cum s-a arătat mai înainte, presiunea minimă de acționare depinde de sensibilitatea detectorului de presiune și de viteza de acționare a sistemului de introducere a agentului de stingere.

În fig. 7.6 este dată influența presiunii minime de acționare a unui sistem de subpresurizare (P_A) asupra presiunii de explozie reduse P_{Red} pentru gaze (metan, propan) și pentru pulberi (cărbune, pigmenți organici) [6].

Se folosesc trei tipuri de agenți de stingere: hidrocarburile clorurate (CCl_4), bromoclorurate (CH_2BrCl), bromurate (CH_3Br) bromofluorurate ($CBrF_3$) și bromoclorofluorurate ($CBrClF_2$) denumite și Haloni, apa, mai ales la subpresurizarea exploziilor în pulberi și pulberi de fosfat de amoniu, carbonat de sodiu sau de potasiu, clorură de sodiu ș.a.

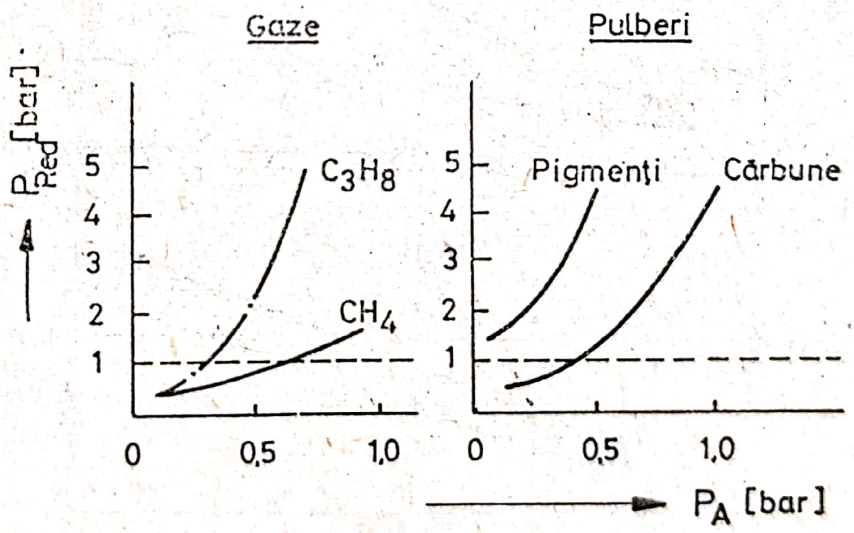


Fig. 7.6. Influența presiunii minime de acționare asupra presiunii de explozie reduse [6].

Hidrocarburile halogenate, (halonii) se folosesc pentru subpresurizarea amestecurilor explozive de gaze și pulberi. Efectul subpresurizării este bun, de exemplu: 1 rezervor cu amestec exploziv propan-aer, cu volumul de 1 m³, poate fi subpresurizat la $P_{Red} = 0{,}5$ bari pentru $P_A = 0{,}1$ bari și la $P_{Red} = 0{,}9$ bari pentru $P_A = 0{,}3$ bari, dacă introducerea halonilor se face prin ventilul de $D_N = 80$ mm.

Scanned with OKEN Scanner

La pulberi, ca și la gaze, nu a fost determinată limita superioară a volumului care poate fi subpresurizat. Încercările cu propan, în amestec stoechiometric cu aerul, în rezervoare de 60 m³ au arătat imposibilitatea subpresurizării, chiar dacă au fost folosite 3 butelii de cîte 60 l de halon. Uneori, la presiuni maxime de acționare, P_A, mai ridicate, în loc să se producă o subpresurizare, s-a observat chiar o intensificare a exploziei. De asemenea halonii mai dau și o presiune secundară, după subpresurizare, ceea ce face ca utilizarea lor să se facă cu multă atenție, pentru volume de rezervoare testate [3]. Se va avea în vedere de asemenea posibilitatea descompunerii halonilor în timpul subpresurizării, din cauza temperaturii ridicate, pentru a preveni eventuale accidente umane.

Apa se folosește ca subpresurizant la amestecurile explozive de pulberi cu aer, unde, numeroase cazuri se obțin rezultate mai bune decît cu halonii. Chiar la presiuni maxime de acționare de $P_A = 0{,}4$ bari, funcție de presiunea maximă de explozie a amestecului pulbere-aer (de ex. de 7—9,5 bari) se obțin $P_{Red} = 0{,}6—0{,}95$ bari, în numeroase cazuri acceptabile.

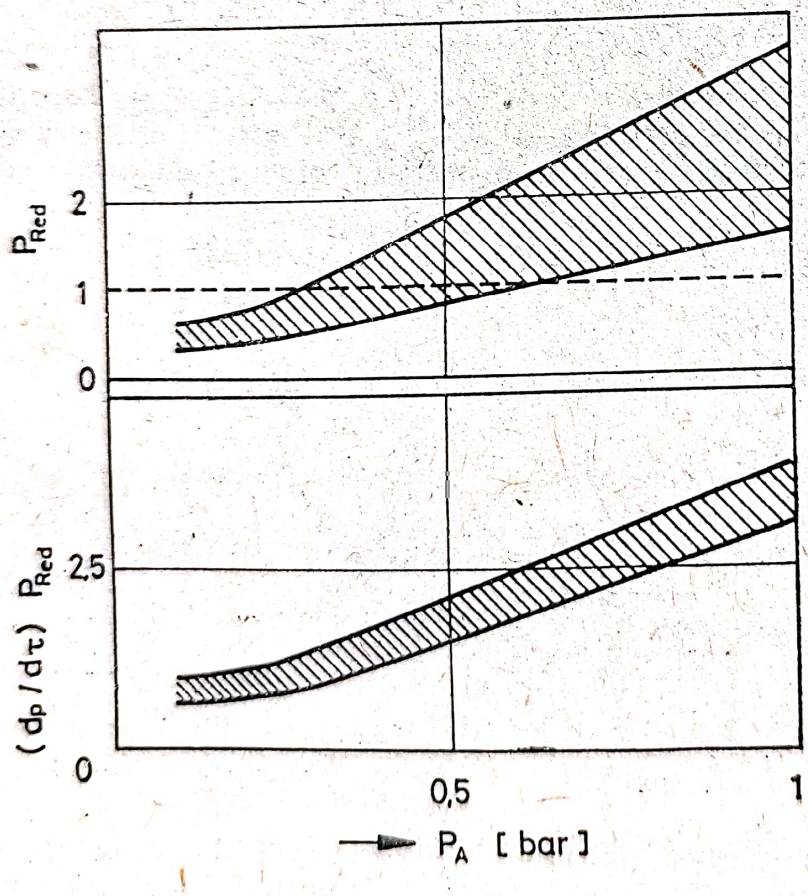


Fig. 7.7. Efectul fosfatului de amoniu la subpresurizarea amestecurilor metan-aer în rezervoare de 1 m³; zonele hașurate arată domeniile posibile de subpresurizare.

Pulberile se folosesc în numeroase cazuri ca subpresurizant la amestecuri explozive gazoase, dar și la pulberi. În diagrama din fig. 7.7 este dat efectul pulberii de fosfat de amoniu pentru subpresurizarea amestecurilor explozive metan-aer [3]. Determinările au fost făcute

Scanned with OKEN Scanner

cu butelii de fosfat de amoniu cu ventile de $D_N = 80$ mm, presiunea azotului de acționare fiind de 60 bari, explozia amestecului metan-aer a fost inițiată într-un rezervor de 1 m³. Se vede din fig. 7.7 că chiar la $P_A \sim 0{,}4$ bari se obține o bună subpresurizare, $P_{Red} \sim 1$ bar (energia minimă de aprindere, $h_c = 10$ J).

Experiențele efectuate în rezervoare de 1 m³, cu pulberi explozive, la $P_A = 0{,}3$ bari au arătat următoarea ordine a eficienței pulberilor [7]: fosfatul de amoniu, $P_{Red} = 2{,}5$ bari; carbonatul de sodiu, $P_{Red} = 4{,}2$ bari, carbonatul de potasiu și clorura de sodiu, $P_{Red} = 6{,}4$ bari, iar halonii măresc cu un bar presiunea normală de explozie.

7.1.5. Limitele de aplicare ale substanțelor subpresurizante

În practica industrială, se adoptă ca limită superioară de volum de aparat care trebuie subpresurizat, 60 m³ [3]. De asemenea, subpresurizările care nu depășesc $P_{Red} \leqslant 1$ bar, pentru $P_A \leqslant 0{,}1$ bari sînt considerate acceptabile.

Acestea însă se pot realiza numai la amestecuri explozive cu gaze combustibile ale căror $K_G \leqslant 75$ bar ms^{-1} și pulberi a căror constantă $K_p \leqslant 300$ bar · ms^{-1}. Aceasta înseamnă că exploziile amestecurilor cu hidrogen ($K_G = 550$ bar ms^{-1}) și cu pulbere de aluminiu ($K_p = 500$ bar ms^{-1}) nu pot fi subpresurizate. De asemenea turbulența ridicată a amestecurilor explozive, care cresc violența exploziei, $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max}$, fac posibilă subpresurizarea amestecurilor cu K_G, respectiv K_p indicate mai sus, cu cel puțin 33% mai scăzute [3], așa cum se vede din fig. 7.8.

7.1.6. Necesarul de agent de stingere

Datele experimentale arată că pentru recipienți cu volumul cuprins între 1 și 60 m³, $P_A \leqslant 0{,}1$ bari și $P_{Red} \leqslant 0{,}5$ bari sînt necesare, funcție de volum una sau mai multe butelii cu substanțe subpresurizante adecvate, cu volum de 5,4 l și ventil de 80 mm diametru nominal (presiunea azotului de pulverizare = 60 bari) și cu 2 ventile de 20 mm diametru (presiunea azotului de pulverizare = 120 bari) conform cu diagrama din fig. 7.9 [3]. Numărul de butelii de 5,4 l este valabil pentru gaze explozive cu $K_G \leqslant 75$ bar ms^{-1}, pentru pulberi cu $K_p \leqslant 200$ bar · ms^{-1} și $P_A \leqslant 0{,}1$ bari iar $P_{Red} \leqslant 0{,}5$ bari.

Scanned with OKEN Scanner

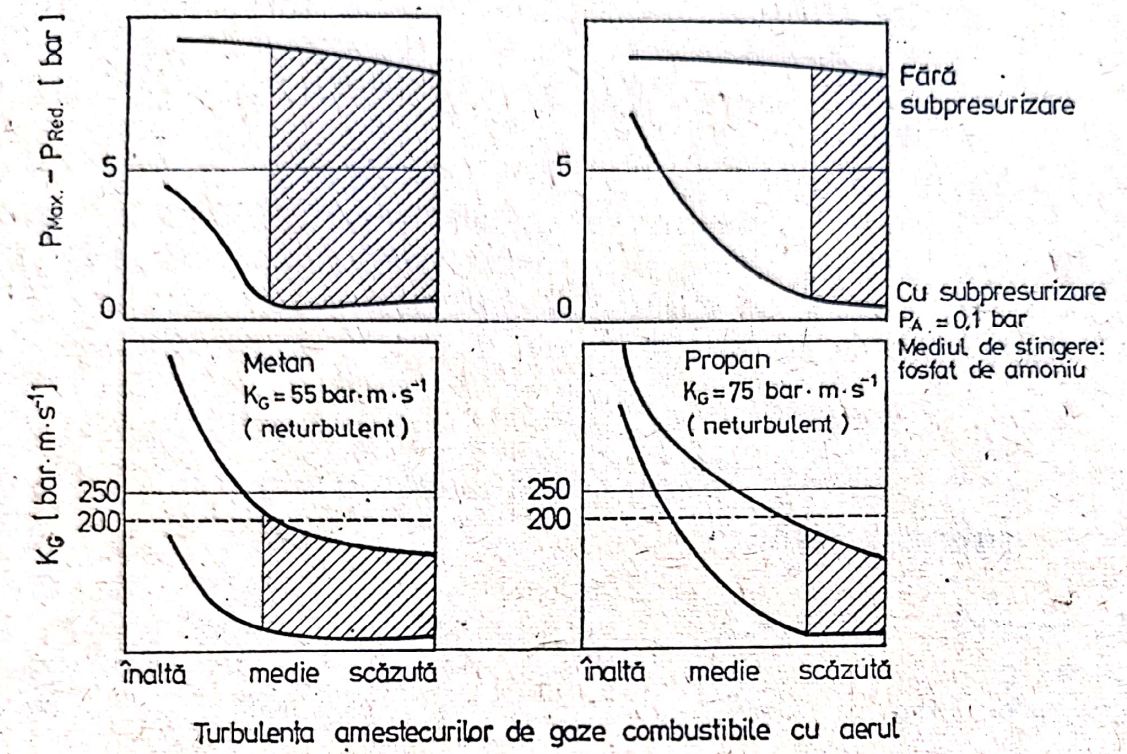


Fig. 7.8. Subpresurizarea amestecurilor turbulente de metan și de propan cu aer; zona hașurată arată domeniile de supresurizare, posibile [3].

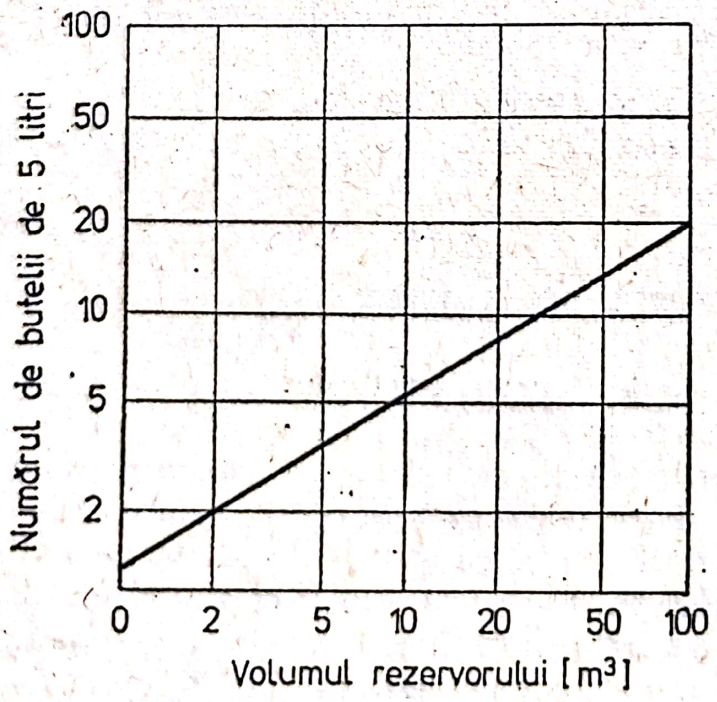


Fig. 7.9. Necesarul de pulbere de stingere pentru subpresurizarea gazelor și pulberilor explozive în rezervoare de diferite mărimi.

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul 7.1 sînt date rezultatele experimentale ale necesarului de pulbere de subpresurizare, exprimată ca număr de butelii de 5,4 l pentru gaze cu violența de explozie medie și pentru pulbere cu violența de explozie medie și ridicată.

Tabelul 7.1

Numărul minim de butelii cu pulbere de stingere, necesar pentru subpresurizarea diverselor explozii de gaze sau de pulberi, pentru $P_A \leqslant 0{,}1$, în rezervoare cu volumul V [3]

Combustibilul	K_G, K_p, bar · m · s^{-1}	Numărul de butelii (5,4 l)	Rezistența minimă a recipientului, bari
Metan (cu turbulență minimă și medie)	200	$0{,}81V^{0{,}67}$	1,0
Propan sau solvenți (vapori) cu turbulență scăzută	200	$1{,}08V^{0{,}67}$	1,0
Pulberi	200	$1{,}08V^{0{,}67}$	0,5
Pulberi	201—300	$1{,}4\ V^{0{,}67}$	1,0

O atenție specială trebuie acordată lungimii conductelor de legătură dintre ventilul cu deschidere rapidă și duza de pulverizare; o lungime de peste 500 mm nu este recomandabilă, deoarece se mărește diferența dintre P_A și P_{Red}. Din această cauză, buteliile cu mediul de stingere și ventilele rapide se montează nemijlocit pe recipient.

7.1.7. Subpresurizarea exploziilor din conducte

În conductele cu diametre cuprinse între 50—400 mm, exploziile gazelor și pulberilor pot fi oprite cu dispozitive mecanice, despre care se va discuta în capitolele următoare, și anume: clapete rapide, opritoare de flăcări, închizătoare hidraulice etc.

Există însă și posibilitatea opririi exploziilor cu sisteme similare cu cele descrise mai înainte pentru rezervoarele sub presiune, cu ajutorul unor detectoare de flacără care, prin intermediul unor amplificatoare de impuls, comandă detonarea capselor ventilelor de deschidere rapidă a agenților de subpresurizare [8]. Un asemenea aranjament al

Scanned with OKEN Scanner

sistemului de subpresurizare este prezentat în fig. 7.10. O problemă importantă în asemenea situații o constituie însă amplasarea detectoarelor de flacără, pentru o supraveghere încă din faza incipientă a produceri exploziilor, astfel încît să se poată acționa cît mai repede asupra ventilului de deschidere rapidă.

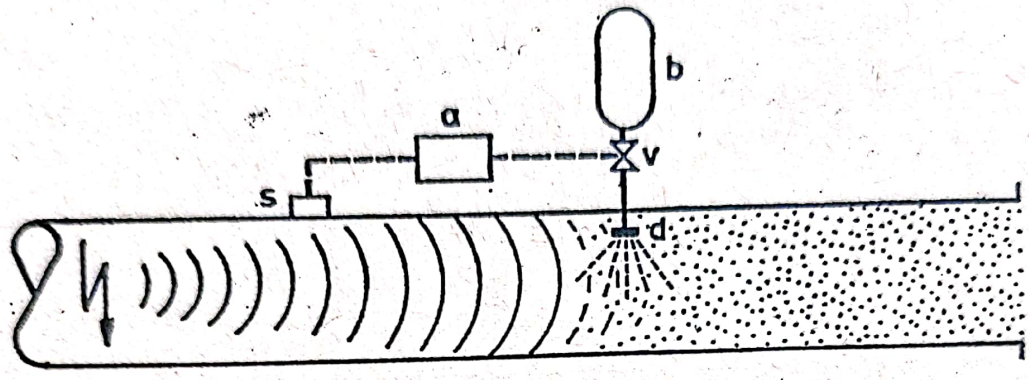


Fig. 7.10. Opritor de flacără automat:
A — supraveghetor de flacără; *a* — amplificator de impuls; *b* — butelie cu pulbere pentru supresurizare; *v* — ventil cu deschidere rapidă prin capsă detonantă; *d* — duză pentru pulverizare.

7.1.8. Sursa electrică de energie

Aceasta include sursa de energie necesară detonării electrice a capsei pentru deschiderea ventilului de golire rapidă a subpresantului sau în alte cazuri pentru deschiderea discurilor de rupere, a vanelor de apă pentru inundare etc. Aceasta are încorporate încă o serie de siguranțe, după cum urmează [3]:

— oprirea automată a instalației, în momentul producerii unei explozii, și crearea posibilității de repornire numai după ce sistemul de protecție este rearmat;

— capsele detonante sînt interconectate electric, în serie, și sub controlul unui curent de 2 mA, care le ține în circuitul unui releu. Acest releu cade dacă se deschide circuitul, oprind automat instalația;

— energia electrică necesară detonării capselor este înmagazinată în două surse, fiecare capabilă singură să execute această operație;

— baterii electrice de tip uscat sînt prevăzute ca rezervă; ele trebuiesc verificate periodic.

7.1.9. Aplicații tipice ale sistemului de subpresurizare

O serie de aplicații ale sistemelor de subpresurizare se întîlnesc la rezervoarele cu gaze sub presiune, la măcinarea substanțelor solide și colectarea pulberilor, la elevatoarele cu cupe, la conveioare, la măci-

Scanned with OKEN Scanner

narea sulfului, pulverizarea combustibililor, subpresurizarea camerelor în care se lucrează cu gaze, etc.

Instalația de măcinare și colectarea pulberii. Schematic, o asemenea instalație se prezintă ca în fig. 7.11 și constă din moară, ciclon și filtru cu saci [3,8]. Moara se subpresurizează cu unul sau mai mulți subpresori (*S*) iar ciclonul cu 2 butelii de descărcare rapidă. Detectorul de explozie al ciclonului se montează la intrarea în spirală iar al morii, sub ciocane, într-o poziție adecvată ca materialul să nu bată în ele.

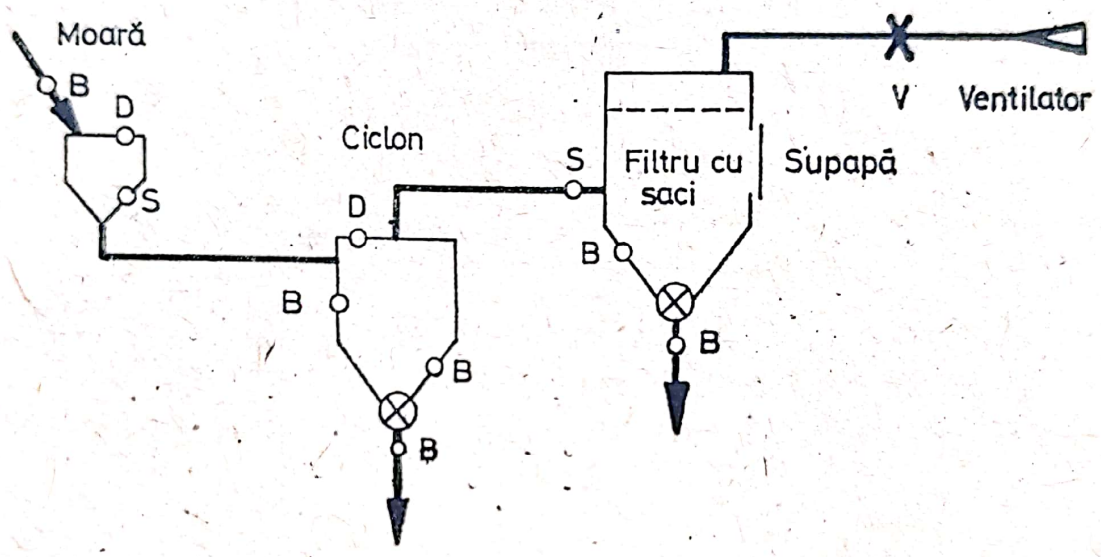


Fig. 7.11. Protecția prin subpresurizare a unei instalații tip de măcinare — colectare pulbere:

B — butelie cu agent de stingere și ventile cu deschidere rapidă; *D* — detectoare de presiune; *S* — duză semisferică de pulverizare.

Ambele perechi de detectoare sînt legate în paralel, astfel încît oriunde s-ar declanșa mai întîi explozia, se va iniția:

— descărcarea subpresurizanților;

— oprirea instalației (inclusiv a ventilatorului);

— închiderea vanei rapide de izolare (*V*) la ieșirea din filtrul cu saci pentru a preveni aspirația pulberii de stingere;

— inertizarea filtrului, înainte ca flacăra din ciclon să ajungă la saci;

— injectarea lentă de pulbere de stingere (3/4 HRD) înainte de dozatorul celular.

De obicei, filtrele cu saci nu se subpresurizează, din cauza volumelor mari din spatele sacilor. Unele tipuri (Dalmatic) pot fi subpresurizate, astfel încît presiunea redusă de explozie, cu gaze sau cu pulberi, să nu depășească 0,21—0,7 bari.

Scanned with OKEN Scanner

Subpresurizarea elevatorului cu cupe. Instalația desenată ipotetic ca în fig. 7.12 este protejată cu supape de evacuare, însă pentru a preveni propagarea flăcărilor spre conveioarele anexe, se și inertizează cu subpresurizanții din butelii (BDR). Duzele semisferice din capul și din baza elevatorului pot subpresuriza rapid sistemul. Se folosesc 3 detectori de presiune, astfel montați încît să nu se găsească în umbra cupelor.

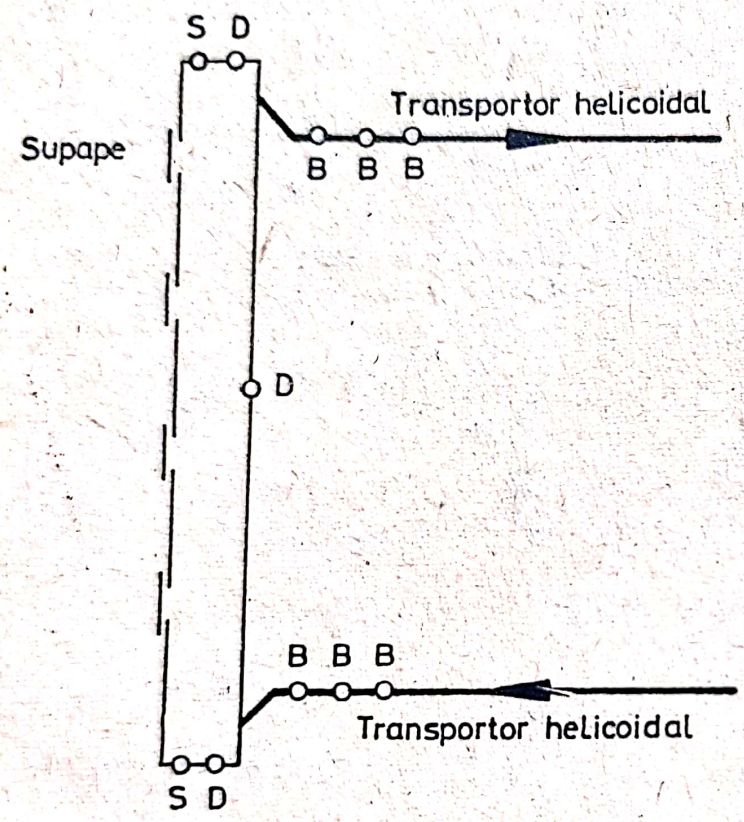


Fig. 7.12. Protecția prin subpresurizare a unei instalații elevator — transportoare helicoidale (*B*, *D*, *S* au aceleași semnificații ca în fig. 7.11).

În mod similar, pot fi subpresurizate instalațiile de măcinare fină a sulfului (de tip Micronizor) și a filtrelor cu saci adiacente, buncărele pentru combustibil solid măcinat, buncărele pentru făină etc.

Experimentări interesante au fost făcute cu clădiri în care se subpresurizează explozii de intensitate redusă, de exemplu cu gaz metan [9]. Experiențele lui F e r w a l au fost efectuate în camere construite din plăci de placaj asamblate cu legături metalice din fier balot.

Pe un perete s-au montat uși standard iar pe cel opus o ușă din plăci aglomerate, care să poată fi aruncate în afară. S-au folosit detectori cu lumină ultravioletă care acționau butelii cu pulbere de stingere, de 3—35 l. Volumul camerei a fost de 85 m³. Înregistrările de presiune arată creșteri de max. 5—6 mm Hg, petrecute în aproximativ 0,5 s de la deschiderea ventilelor rapide, ceea ce este desigur suportabil de o cameră AMC, armată.

În concluzie, subpresurizarea este o metodă eficientă pentru protecția împotriva creșterii presiunii din cauza aprinderii amestecurilor explozive de pulberi, gaze sau hibride, din recipiente, utilaje care lucrează la presiuni joase sau clădiri cu volume mai mici de 85 m^3. Ea se aplică cu succes în cazuri studiate, cu pulverizare de substanțe care inhibă explozia, în cantități și moduri care asigură o bună eficiență, pentru amestecuri cu $K_G \leqslant 75$ bar · ms^{-1} sau $K_p \leqslant 300$ bar · ms^{-1}.

Această metodă de protecție împotriva exploziilor, necesită aparatură de înaltă tehnicitate și o întreținere deosebită, atît pentru asigurarea fiabilității cît și pentru a evita declanșări intempestive și pierderi de producție.

7.2. DEPRESURIZAREA

Protecția instalațiilor industriale care lucrează cu gaze sau pulberi explozive, se realizează uneori cu ajutorul dispozitivelor de depresurizare.

Funcțiunea dispozitivelor de depresurizare este de a reduce presiunea de explozie din instalație, de la cea maximă care se obține în mod obișnuit în vase închise, (de 8—15 ori presiunea inițială) pînă la un nivel la care instalația poate rezista fără accidente mecanice, de obicei pînă la cea atmosferică sau apropiată de cea atmosferică.

Aparatele în care pot avea loc explozii și care pot fi depresurizate, pentru a evita distrugerea lor sînt furnalele, vasele cu gaze sub presiune, reactoarele și aparatele cu pulberi (filtre, cicloane, mori etc.). Cu toate că există și alte metode de protecție, tehnica obișnuită folosită pentru exploziile interioare este golirea materialului exploziv din aparat. Pentru golire se prevede o suprafață care are o rezistență mecanică mai mică și care se rupe sau se deschide la creșterea presiunii iar viteza de golire se alege în așa fel încît să se poată menține un nivel de presiune la care echipamentul să poată rezista cu siguranță [10, 11]. Deoarece detonațiile sînt caracterizate prin unde de șoc care nu pot fi depresurizate decît în anumite cazuri, depresurizarea se aplică numai la explozii, în care viteza frontului flăcării este subsonică.

Dispozitivele de depresurizare rapidă a aparatelor și instalațiilor sînt de două feluri: discuri de rupere și clapete cu deschidere rapidă. Ele aduc aparatele și instalațiile de la presiunea de lucru și suprapresiunea de acționare pînă la presiunea atmosferică, (spre deosebire de supapele de siguranță care readuc presiunea din recipienți la cea de serviciu, față de suprapresiunea creată accidental, dar nu la explozii).

Unul din principiile de calcul al secțiunii de depresurizare este de a calcula viteza cu care crește volumul gazelor prin combustie, și

Scanned with OKEN Scanner

care trebuie să fie egal cu debitul de evacuare. Suprafața de evacuare este apoi calculată folosind o ecuație pentru curgerea gazelor prin orificii [12].

Pe de altă parte, sînt necesare calcule destul de precise, deoarece o subdimensionare pune în pericol instalația sau utilajele iar supradimensionarea este foarte costisitoare.

Calculul suprafețelor necesare pentru depresurizare sînt în general laborioase și diferențiate pentru aparate cu presiune joasă sau ridicată, și sînt influențate de forma geometrică și de locul amorsării exploziei.

7.2.1. Determinarea secțiunii de depresurizare la exploziile în gaze

În recipientele de formă compactă, la care raportul între cea mai mare dimensiune față de cea mai mică nu depășește 3, propagarea exploziei se face după modelul undelor sferice [10]. Suprafața de depresurizare necesară pentru o anumită creștere a presiunii se exprimă după raportul dintre secțiunea recipientului din planul suprafeței de depresurizare și suprafața de depresurizare necesară, dacă amorsarea exploziei a fost făcută în centrul recipientului. Există însă o strînsă dependență între suprafața necesară depresurizării și caracteristicile de ardere ale amestecului din recipient.

Suprafața de depresurizare, S_d, se poate exprima cel mai bine funcție de următorii parametri [10]:

$$\alpha = \bar{A}/\bar{S}_0 \tag{7.2}$$

în care:

$$\bar{A} = C_d S_d / S_v \tag{7.3}$$

$$\bar{S}_0 = \frac{w_e}{w_s}\left[\frac{\rho_{n_0}}{\rho_{a_0}} - 1\right] \tag{7.4}$$

C_d fiind coeficientul de descărcare, 0,6;

S_d — suprafața de depresurizare, m²;

S_v — suprafața interioară a recipientului, m²;

w_e — viteza laminară de ardere a amestecului exploziv, la presiunea P_0 și temperatura T_{n_0}, în m/s;

w_s — viteza sunetului în condițiile dinaintea arderii, m/s;

ρ_{n_0} și ρ_{a_0} — densitățile gazelor nearse, respectiv arse, kg/m³;

$\bar{A}$ este un termen adimensional al suprafeței, care variază cu forma vasului și cu punctul de inițiere al exploziei.

Scanned with OKEN Scanner

Datele experimentale efectuate cu membrane (discuri) de rupere din metal sau grafit, acoperă domeniile de volum ale recipientelor de la 1 la 60 m³ și presiunile de descărcare de 1,1—5 bari abs. pentru amestecuri combustibile de metan, propan și pentan cu aer.

Prin presiunea maximă, $\Delta P_m (\Delta P_m = P_m - P_0)$ se înțelege supra-presiunea realizată în recipient, față de presiunea înainte de explozie. Prin limita superioară se înțeleg condițiile în care presiunea maximă din interiorul recipientului, datorită depresurizării egalizează presiunea la care începe depresurizarea, P_d.

Această limită satisface criteriul:

$$\left(\frac{dP}{d\tau}\right)_{\tau>\tau_d} \leqslant 0 \tag{7.5}$$

în care τ este timpul, în s.

Pe baza datelor experimentale, limita superioară care poate fi atinsă după depresurizare este dată de următoarea pereche de ecuații:

$$\Delta P_m = 12{,}32\,(\bar{A}/\bar{S}_0)^{-2}, \text{ dacă } \Delta P_m \leqslant 1 \text{ bar} \tag{7.6}$$

$$\Delta P_m = 2{,}40\,(\bar{A}/\bar{S}_0)^{-0{,}7}, \text{ dacă } \Delta P_m > 1 \text{ bar} \tag{7.7}$$

În jurul presiunii de 1 bar este tranziția de la curgerea subsonică la cea sonică.

Valorile date de ecuațiile (7.6) și (7.7) sînt mari, deoarece ele nu acceptă chiar imediat deschiderea dispozitivului de depresurizare, nici o creștere a presiunii în recipient. Ele se folosesc numai pentru orientare asupra dimensiunii dispozitivului de depresurizare.

Limita inferioară, poate fi considerată în mod satisfăcător că reprezintă turbulența zero și este dată de relațiile:

$$\Delta P_m = 0{,}77\,(\bar{A}/\bar{S}_0)^{-2} \quad \text{dacă } \Delta P_m \leqslant 1 \text{ bar} \tag{7.8}$$

$$\Delta P_m = 0{,}91\,(\bar{A}/\bar{S}_0)^{-0{,}7} \quad \text{dacă } \Delta P_m > 1 \text{ bar} \tag{7.9}$$

7.2.2. Bazele teoretice ale dimensionării secțiunii de depresurizare

Factorul α reflectă în fond parametrii de combustie și de formă geometrică ai recipientului în care are loc explozia, și este definit ca principalul parametru de depresurizare.

Limitele inferioare și superioare ale lui α, determinate experimental funcție de ΔP_m (fig. 7.13) (Benson și Burgoyne) diferă de cele determinate prin calcul. Devierea față de limita inferioară se explică prin faptul

Scanned with OKEN Scanner

că la deschiderea dispozitivului de depresurizare se produce o „undă de rarefiere" care se întoarce în vas și se reflectă de pereții vasului. Unda incidentă și cea reflectată se interferează și distorsionează frontul flăcării. Distorsiunea produce turbulență, deci creșterea vitezei de ardere și implicit a presiunii. Creșterea vitezei de ardere depinde de forma și numărul suprafețelor de depresurizare, ca și de forma și dimensiunile vasului.

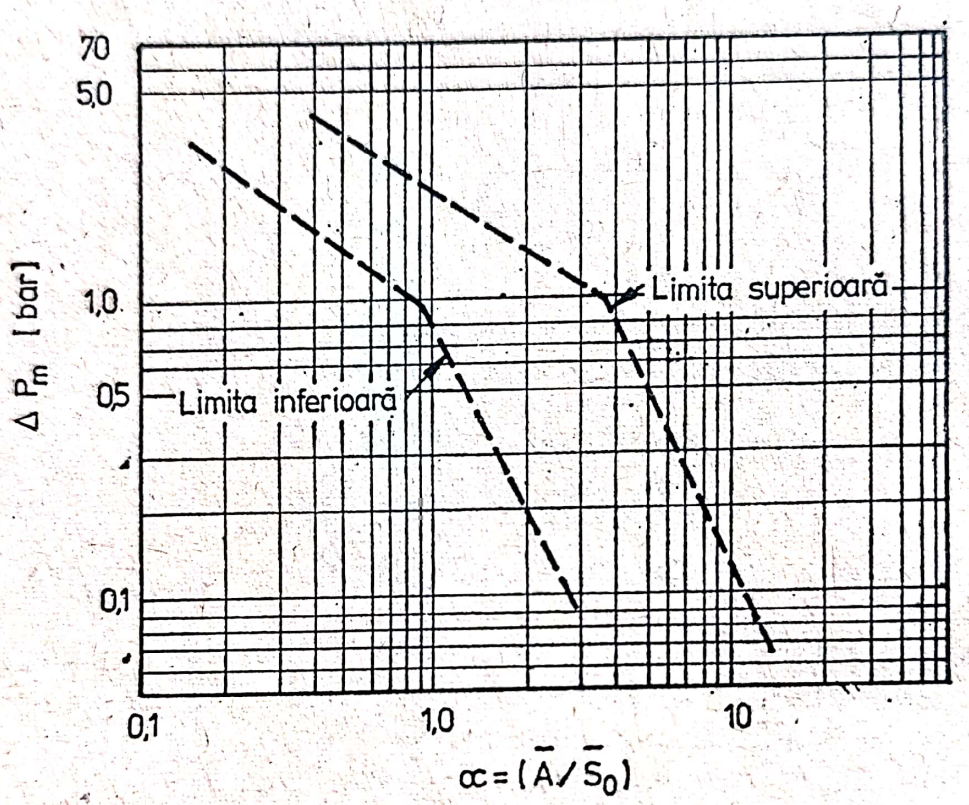


Fig. 7.13. Limitele inferioară și superioară pentru depresurizare în regim de curgere subsonic. Datele experimentale (Benson, Burgoyne, Runes, Bradley, Michelson, Munday) se situează între aceste limite [10].

O serie de cercetări, în care turbulența a fost creată cu ventilatoare, arată o creștere a vitezei de ardere de 4—6 ori. (Y a o, W i l s o n, N a g y). Ecuațiile (7.8) și (7.9) au rezultat din micșorarea lui $\bar{S}_0$ de 4 ori.

7.2.3. Discuri de rupere și clapete cu contragreutate

Între discurile de rupere și clapetele cu contragreutate există diferențe funcționale. Clapetele deschid mai încet decît discurile, și anume întreaga secțiune de evacuare a gazelor se deschide numai atunci cînd presiunea în vas este cu mult mai mare decît presiunea de deschidere, P_d.

Pe de altă parte, dezavantajul de mai sus, comparativ cu discurile de rupere este compensat de faptul că deschiderea lentă reduce turbulența în vas.

Datele experimentale arată că deschiderea lentă a clapetelor are ca efect o reducere a suprafeței de depresurizare, dacă sînt satisfăcute următoarele condiții:

— greutatea clapetei $\leqslant 24$ kg/m^2;

$$1 < \frac{\text{secțiunea transversală a vasului în planul de depresurizare}}{\text{secțiunea necesară pentru depresurizare}} < 10$$

$P_d \leqslant 0{,}07$ bari.

Dacă aceste valori nu sînt mult depășite, ecuațiile (7.6—7.8) rămîn valabile.

7.2.4. Ecuațiile pentru dimensionarea secțiunilor de depresurizare în vase compacte și alungite

După raportul dintre cea mai mare dimensiune și cea mai mică a vaselor, χ, se convine că:

$\chi \leqslant 3$ sînt vasele compacte;

$6 < \chi < 30$, vase alungite.

De asemenea, o importanță deosebită o prezintă locul în care se amorsează explozia (central sau într-un punct necunoscut). Evident varianta optimistă o constituie aprinderea la una din extremități; aceasta avînd ca efect micșorarea la aproximativ jumătate a secțiunii de depresurizare.

În tabelele 7.2 și 7.3 sînt date ecuațiile pentru dimensionarea secțiunilor de depresurizare, S_d, pentru vase compacte și alungite și pentru vase foarte lungi, în două ipoteze, cu amestecuri care ard încet și cu amestecuri cu viteză ridicată de ardere. S_x este secțiunea transversală a vasului de formă alungită (m^2), iar D_d este diametrul suprafeței de depresurizare.

În utilizarea acestor tabele, presiunea de deschidere trebuie să fie $\leqslant 0{,}5\ \Delta P_m$ iar ΔP_m trebuie să fie $\leqslant 0{,}14$ bari.

Extrapolarea ecuațiilor pentru vase compacte la vasele alungite, cu $\chi > 30$ nu se poate justifica cu datele experimentale, din care cauză este necesar să se folosească datele din tabelul 7.3.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 7.2

Ecuațiile de dimensionare ale secțiunii de depresurizare, S_d pentru vase compacte și alungite ($\chi < 30$)

Tipul vasului	Ecuația de dimensionare a secțiunii, S_d	Punctul de aprindere	Definiția lui $\bar{A}$	Comentarii și limitări
Compact $\chi \leqslant 3$	Limita superioară $\Delta P_m \leqslant 1$ bar; $\Delta P_m = 12{,}32\ (\bar{A}/\bar{S}_0)^{-2}$ $\Delta P_m > 1$ bar; $\Delta P_m = 2{,}40\ (\bar{A}/\bar{S}_0)^{-0,7}$	Central sau necunoscut	$C_d S_d / S_V$	S_d din ecuația pentru limita superioară $\Delta P_d < \Delta P_m$ preferabil $\Delta p_d < 0{,}8\ \Delta P_m$
	Limita inferioară $\Delta P_m \leqslant 1$ bar: $\Delta P_m = 0{,}77\ (\bar{A}/\bar{S}_0)^{-2}$ $\Delta P_m > 1$ bar: $\Delta P_m = 0{,}91\ (\bar{A}/\bar{S}_0)^{-0,7}$	la unul din capete	$2C_d S_d / S_V$	S_d din ecuația pentru limita inferioară $\Delta P_d \ll \Delta P_m$ Pentru S_d între limitele superioară și inferioară $\Delta P_d < 0{,}5\ \Delta P_m$
Alungit ($6 < \chi < 30$)	$\Delta P_m \leqslant 1$ bar $\Delta P_m = 12{,}32\ \bar{A}/\bar{S}_0)^{-2}$ $\Delta P_m > 1$ bar $\Delta P_m = 2{,}40(\bar{A}/\bar{S}_0)^{-0,7}$	Central sau necunoscut	$C_d S_d / 4S_x$	$\Delta P_d < 0{,}5\ \Delta P_m$
		La un capăt	$C_d S_d / 2S_x$	

Tabelul 7.3

Indicații pentru determinarea secțiunii de depresurizare, în vase foarte lungi ($\chi > 30$) pentru amestecuri cu viteza de ardere mică și mare*

1. *Pentru amestecuri cu viteza mică de ardere*

Dimensiunea de depresurizare S_x/S_d	Distanța, L, dintre diferitele secțiuni de depresurizare, m	Suprapresiunea creată, peste cea atmosferică, bari
<1	$40{,}2(D_d/w_e^2)$	$0{,}013(Lw_e^2/D_d)$
1—2	$20{,}1(D_d/w_e^2)$	$0{,}020(Lw_e^2/D_d)$
2—4	$13{,}4(D_d/w_e^2)$	$0{,}023(Lw_e^2/D_d)$
4—8	$10{,}1(D_d/w_e^2)$	$0{,}026(Lw_e^2/D_d)$

2. *Pentru amestecuri cu viteză mare de ardere*

D_d, m	S_x/S_d	Distanța între suprafețele de depresurizare, m
$<0{,}5$	$\leqslant 1$	$8{,}0(D_d/w_e^2)$
	1—2	$4{,}0(D_d/w_e^2)$
0,5—0,8	$\leqslant 1$	$6{,}0(D_d/w_e^2)$
	1—2	$3{,}4(D_d/w_e^2)$

Suprapresiunea față de cea atmosferică, 0,14 bari.

* Amestecurile cu viteză mare de ardere cuprind hidrocarburile nesaturate foarte reactive și hidrogenul, cu aer iar cele cu viteza mică de ardere, hidrocarburile saturate.

Scanned with OKEN Scanner

O serie de dificultăți se întîlnesc la calculul lui $\bar{S}_0$, pentru un amestec de combustibil cu aer sau cu oxigen. Valorile pentru $\left(\frac{\rho_{n0}}{\rho_{a0}}\right)$ se situează între 7,5 și 8,5 pentru cele mai multe amestecuri de combustibil — aer cu compoziția apropiată de cea stoechiometrică. În general, se estimează că:

$$\frac{\rho_{n0}}{\rho_{a0}} \approx \left(\frac{T_{fa}}{T_{n0}}\right) \tag{7.8}$$

în care T_{fa} este temperatura adiabatică a flăcării și T_{n0} este temperatura absolută a gazelor nearse. Vitezele de ardere, w_1 se situează pentru cea mai mare parte a amestecurilor de combustibili cu aer între 40—100 cm/s, iar acetilena și hidrogenul între 150—250 cm/s. Înlocuirea aerului cu oxigen produce o însemnată creștere a vitezei de ardere (a se vedea cap. 1). În tabelul 7.4 sînt date o serie de valori ale lui $\bar{S}_0$ pentru diverse gaze.

Tabelul 7.4

Valorile tipice ale lui $\bar{S}_0$ pentru amestecuri neturbulente la temperaturi și presiuni standard

Gazul	% Molare în aer	$\varnothing$	$\bar{S}_0$
CH_4	9,48	1,0	$8,5\times 10^{-3}$
C_2H_2	7,75	1,0	$3,2\times 10^{-2}$
C_2H_2	9,17	1,2	$3,7\times 10^{-2}$
C_2H_4	6,53	1,0	$1,4\times 10^{-2}$
C_3H_8	4,02	1,0	$9,6\times 10^{-3}$
C_3H_8	5,0	1,26	$9,2\times 10^{-3}$
C_3H_8	6,0	1,52	$3,0\times 10^{-3}$
C_5H_{12}	2,55	1,0	$9,0\times 10^{-3}$
C_5H_{12}	3,5	1,39	$6,3\times 10^{-3}$
H_2	29,5	1,0	$4,4\times 10^{-2}$
H_2	40	1,6	$5,3\times 10^{-2}$
Gaz aerian	25	1,4	$1,9\times 10^{-2}$

$$\varnothing = \left[\frac{\text{(combustibil/aer) în amestecul combustibil}}{\text{(combustibil/aer) în amestec stoechiometric}}\right]$$

În privința aplicării ecuațiilor de la vasele compacte, la cele de formă alungită, s-a sugerat ca să se înlocuiască S_v cu $4S_x$ în ecuațiile cu care se calculează $\bar{A}$, în toate cazurile considerînd ca punct de aprindere

Scanned with OKEN Scanner

centrul geometric al vasului. Prin compararea rezultatelor experimentale cu acelea obținute prin calcul, se obțin datele din tabelul 7.5, în care:

ΔP_1 sînt datele experimentale;

ΔP_2 și ΔP_3 — limitele superioară și inferioară pentru vasele compacte calculate cu ecuațiile 7.6—7.7, 7.8 și 7.9;

ΔP_4 și ΔP_5 — limitele superioară și inferioară pentru vase compacte cu $S_v = 4S_x$ calculate tot cu ecuațiile 7.6—7.9.

Tabelul 7.5

Rezultatele experimentale și forma modificată pentru limita superioară, concordă pentru vasele de formă alungită ($\chi > 6$)

Secțiunea de depresurizare, m²	ΔP_1	ΔP_2	ΔP_3	ΔP_4	ΔP_5
0,200	$4{,}8 \times 10^{-2}$	1,85	0,37	$5{,}40 \times 10^{-2}$	$0{,}34 \times 10^{-2}$
0,100	0,24	3,01	1,14	0,22	0,01
0,067	0,37	4,0	1,51	0,48	0,03
0,020	1,22	9,31	3,63	1,81	0,34

Lungimea vasului = 5 m; diametrul = 0,5 m; $\chi = 10$

Din acest tabel se vede că ecuațiile care dau pe ΔP_2 și ΔP_3 pentru vase compacte, conduc la mari supradimensionări. Dacă însă se face modificarea, $S_v = 4S_x$ se observă o bună concordanță între ΔP_1 și $\Delta P_4 \div \Delta P_5$.

O bună concordanță se observă între rezultatele experimentale (ΔP_1) și limita superioară, ΔP_4, ecuația modificată ($S_v = 4S_x$) pentru limita superioară putînd fi folosită ca ecuație de dimensionare a secțiunii de depresurizare pentru vase de formă alungită. Ecuația pentru limita inferioară, în forma modificată, nu trebuie folosită.

7.2.5. Exemplu de calcul al secțiunii de depresurizare

Calculul secțiunii de depresurizare se poate face pornind de la două situații diferite:

— se proiectează un utilaj nou, care trebuie protejat cu ajutorul unor dispozitive de depresurizare. În acest caz se poate face un compromis între presiunea maximă admisă și dimensiunile discurilor sau clapetelor de protecție;

— la un aparat existent se cere adoptarea unor dispozitive de depresurizare, ținînd seama de regimul de lucru și de presiunea maximă la care poate să lucreze (din datele de proiectare mecanică).

Scanned with OKEN Scanner

Un electrofiltru care filtrează negrul de fum din gazele produse într-o instalație de acetilenă din gaz metan prin procedeul electrocracării ($C_2H_2 = 15\%$ vol. $CH_4 = 35\%$, $H_2 = 50\%$) lucrează la presiunea de 0,2 bari.

Electrofiltrul are forma paralelipipedică cu înălțimea de 5 m și secțiunea de $4 \times 1{,}75 = 7$ m² și este dimensionat pentru o presiune maximă de lucru de 1,5 bari. Se cere să se dimensioneze suprafața necesară pentru depresurizare, așa fel ca $\Delta p_m = 1{,}5 - 0{,}2 = 1{,}3$ bari să nu fie depășită.

Rezolvare

Pentru limita superioară, ΔP_m fiind mai mare de 1 bar se aplică ecuația (7.7)

$$\Delta P_m = 1{,}3 = 2{,}40\,(\bar{A}/\bar{S}_0)^{-0{,}7}$$

Din ecuația (7.3) se scoate valoarea lui $\bar{A}$

$$\bar{A} = C_d \frac{S_d}{S_v}$$

$$S_V = 2 \cdot 7 + 2(4 + 1{,}75) \cdot 5 = 71{,}5 \text{ m}^2$$

$$\bar{A} = \frac{0{,}6 \cdot S_d}{71{,}5} = 0{,}0084 S_d;$$

$\bar{S}_0$ se ia din tabelul (7.4) asimilat cu gazul de oraș, de $1{,}9 \cdot 10^{-2}$

Înlocuind se obține:

$$1{,}3 = 2{,}40 \left(\frac{0{,}0084 S_d}{1{,}9 \cdot 10^{-2}} \right)^{-0{,}7}; \qquad 0{,}542 = \left(\frac{1}{0{,}442 S_d} \right)^{0{,}7}; \qquad S_d = 5{,}42 \text{ m}^2$$

Această secțiune este practic irealizabilă și presiunea maximă de lucru a electrofiltrului trebuie ridicată, de ex. la 2 bari.

Atunci:

$$(2 - 0{,}2) = 1{,}8 = 2{,}40 \left(\frac{1}{0{,}442 S_d} \right)^{0{,}7}$$

$$0{,}663 = \frac{1}{0{,}442 S_d}, \qquad S_d = 3{,}4 \text{ m}^2$$

Fără îndoială că această creștere a presiunii, de la 0,2 cît cea de serviciu, la 1,5 sau 2 bari, presiune maximă admisă, într-un vas de formă paralelipipedică, este destul de costisitoare. O alegere între suprafața de depresurizare mare sau presiune maximă ridicată, se face pe baza costurilor minime.

Așa cum s-a arătat mai înainte, (cap. 7.2.1) ecuațiile (7.6) și (7.7) dau în general valori mari, orientative. Din această cauză, este preferabil să se calculeze și limita inferioară cu ecuațiile (7.8) sau (7.9) respectiv ΔP_4 și ΔP_5 din tabelul 7.5.

Deoarece $\Delta P_m > 1$ se lucrează cu ecuația (7.9)

$$\Delta P_m = 0{,}91\,(\bar{A}/\bar{S}_0)^{-0{,}7}$$

$$1{,}3 = 0{,}91 \left(\frac{0{,}0084 S_d}{1{,}9 \cdot 10^{-2}} \right)^{-0{,}7}; \qquad S_d = 1{,}36 \text{ m}^2$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă presiunea maximă admisă în electrofiltru este 2 bari:

$$1{,}8 = 0{,}91\left(\frac{0{,}0084 S_d}{1{,}9 \cdot 10^{-2}}\right)^{-0{,}7}; \quad S_d = 0{,}854 \text{ m}^2$$

În această situație, presiunea maximă din electrofiltru poate fi scăzută chiar pînă la 1 bar.

În acest caz, aplicînd ecuația (7.8) se obține:

$$\Delta P_m = 0{,}77\,(\bar{A}/\bar{S}_0)^{-2}$$

$$(1 - 0{,}2) = 0{,}8 = 0{,}77\left(\frac{0{,}0084 S_d}{1{,}9 \cdot 10^{-2}}\right)^{-2}; \quad S_d = 2{,}22 \text{ m}^2$$

Această secțiune este ușor de realizat, însemnînd practic 4 discuri de rupere de circa 0,8 m diametru fiecare.

Datele de mai sus, concordă suficient de bine cu datele experimentale, care arată că pentru un amestec exploziv de gaz metan/aer, într-un rezervor de 6 m³, dacă presiunea maximă nu trece de 1,1 bari $S_d \sim 1$ m² [7].

7.2.6. Alte metode pentru determinarea secțiunii de depresurizare

Pe baza datelor experimentale, obținute cu discuri de rupere, au fost construite nomograme cu ajutorul cărora se poate determina secțiunea de depresurizare necesară, pentru diverse gaze sau pulberi funcție de o serie de parametrii: K_G; K_P; P_{red}; P_A; volumul vasului etc.

În figurile 7.14—7.17 au fost date nomogramele pentru diverse gaze în amestec cu aerul (metan, gaze naturale, propan, vapori de solvenți și hidrogen) amestecuri aprinse fără turbulență și cu surse de aprindere slabe [19, 18, 7].

Pentru vase cu volum $V = 10$ m³ și presiunea redusă de 1 bar, funcție de P_A, s-au determinat secțiunile minime de depresurizare, S_d, pentru gaze cu diverse valori ale lui K_G sau funcție de P_A pentru diverse valori ale lui K_G așa cum se vede din figura 7.18 [7].

Considerînd gazul din electrofiltrul din subcap. 7.2.5 precedent similar cu gazul de cocserie, se observă o bună concordanță dintre datele obținute prin calcul și cele din nomograma din fig. 7.16. Astfel, pentru limita superioară și $P = 1{,}5$ bari se obțin 4 m² (față de 5,42 m² prin calcul) și pentru $P = 2$ bari se obțin 3m² (față de 3,4 m² prin calcul).

Scanned with OKEN Scanner

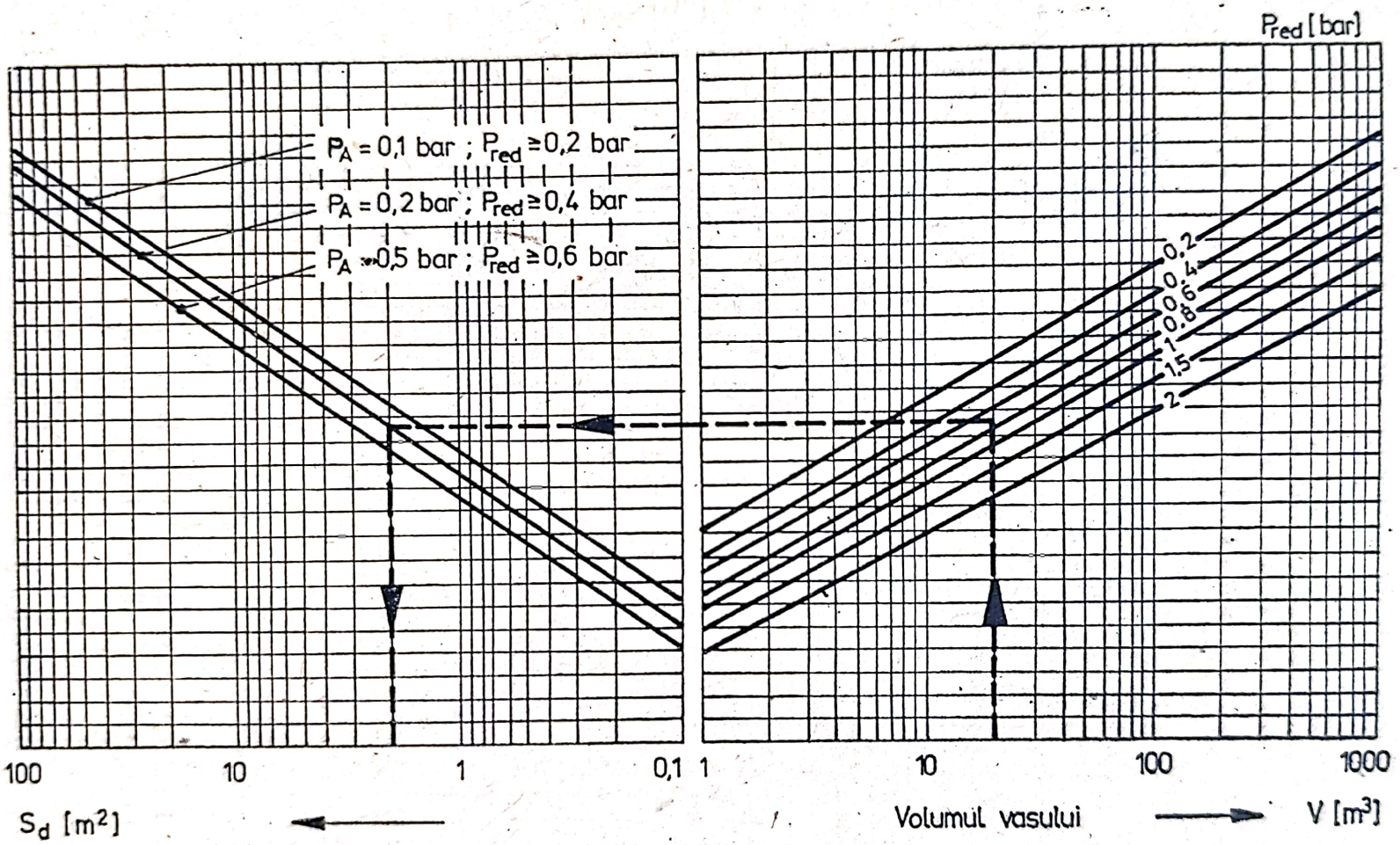


Fig. 7.14. Metan și gaze naturale cu $K_G = 55$ bar · m · s^{-1}, aprindere fără turbulență, cu sursă de aprindere slabă.

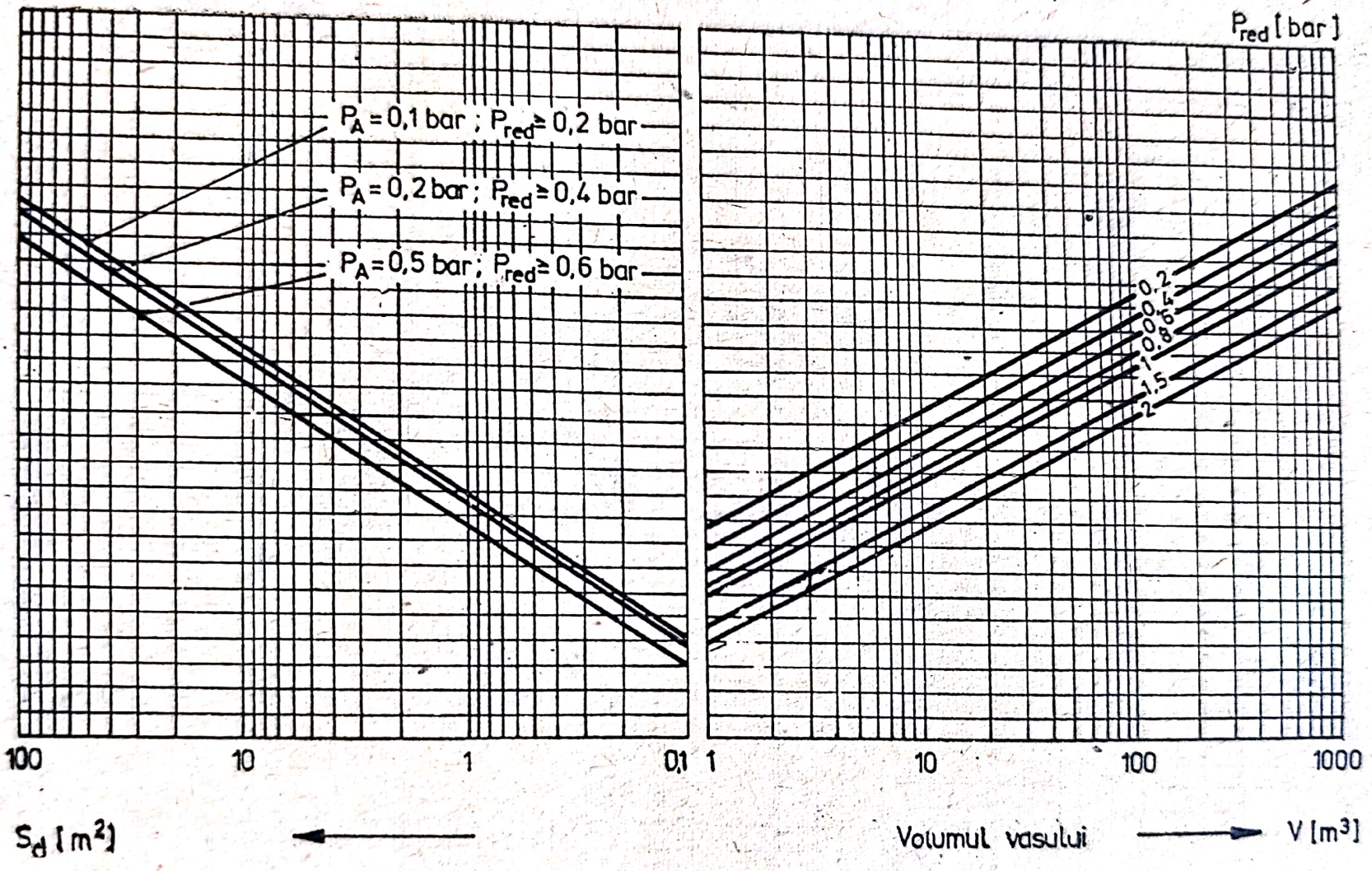


Fig. 7.15. Propan și vapori de solvenți cu $K_G = 75$ bar · m · s^{-1}. Aprinderea fără turbulență, cu sursă slabă.

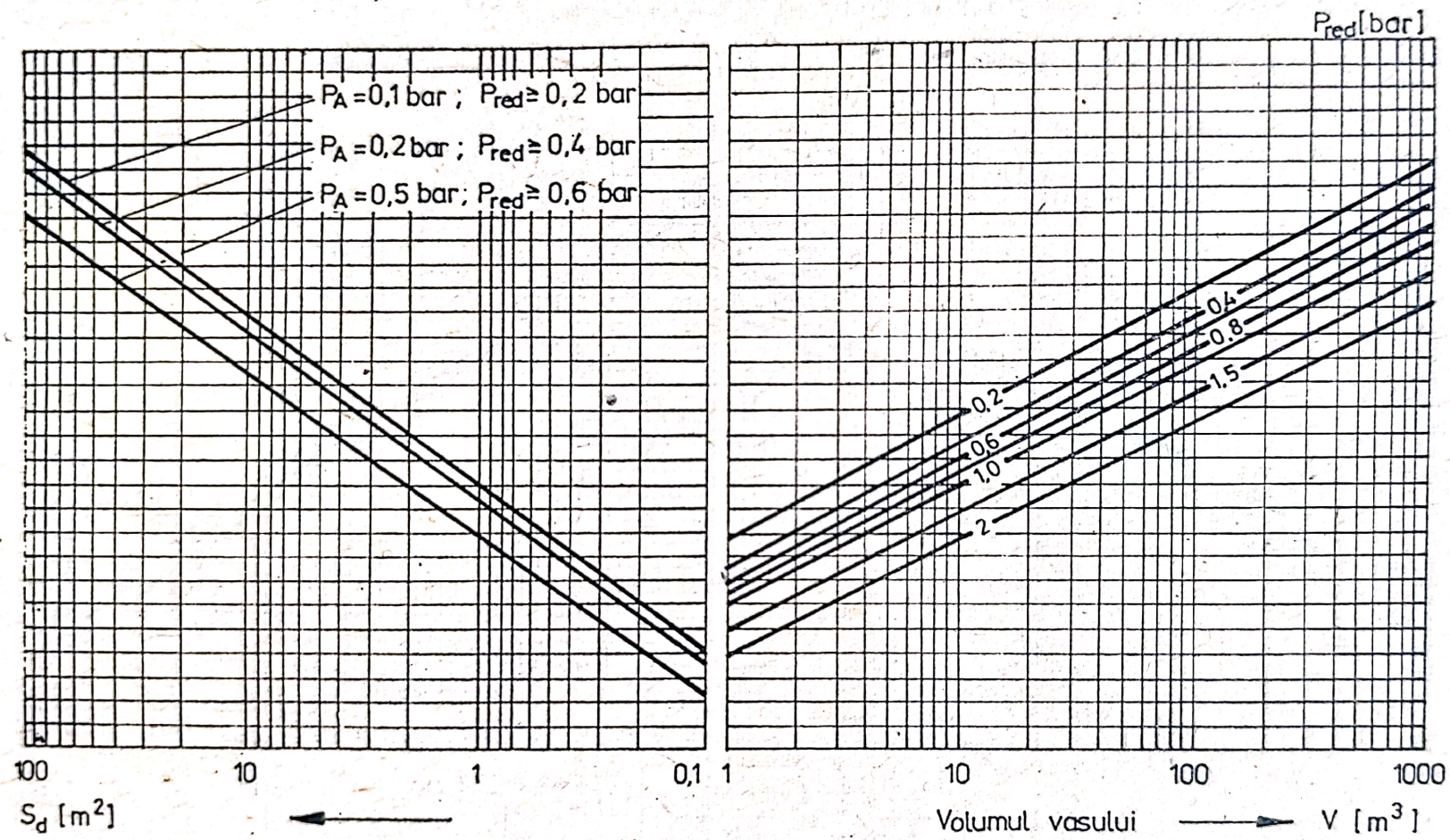


Fig. 7.16. Gaz de cocserie cu $K_G = 150$ bar · m · s^{-1}. Sursă slabă și aprindere fără turbulență.

Scanned with OKEN Scanner

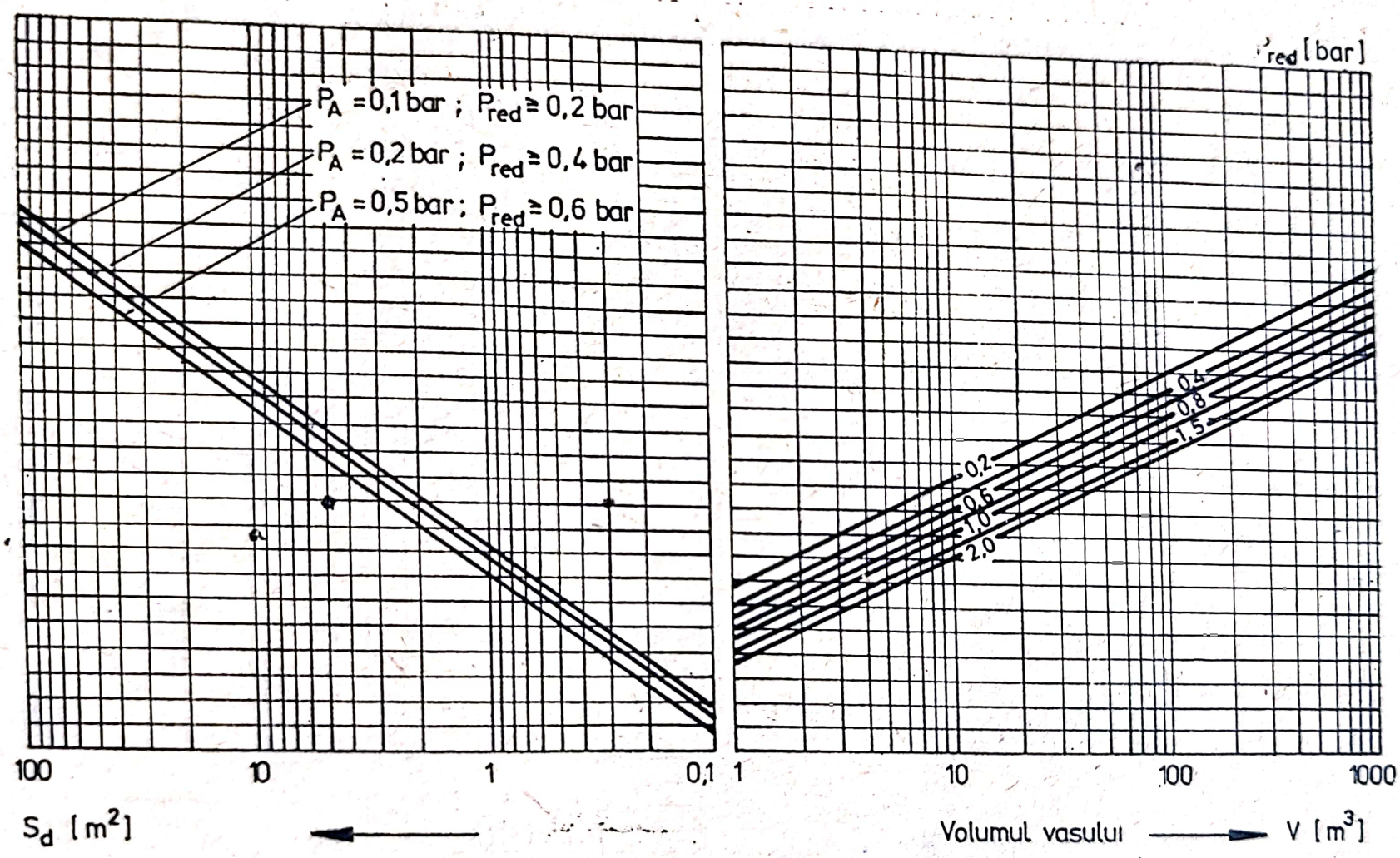


Fig. 7.17. Hidrogen cu $K_G = 550$ bar · m · s^{-1}. Sursa slabă și aprindere fără turbulență.

O importanță relativă asupra măririi secțiunii de depresurizare o are turbulența, observîndu-se în unele cazuri măriri de pînă la 10%.

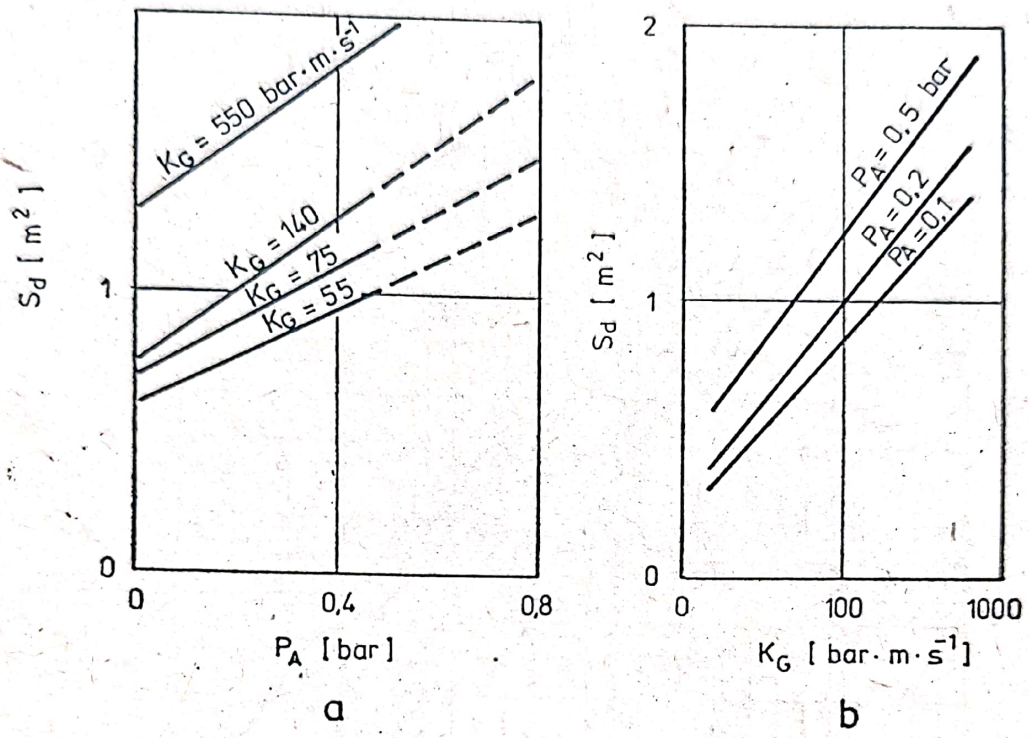


Fig. 7.18. Determinarea secțiunii minime de depresurizare, S_d, pentru diverse gaze (cu $K_G = 55-550$ bar · m · s^{-1} funcție de P_A la P_{red} = const = 1 bar [7].

7.2.7. Determinarea secțiunii de depresurizare la exploziile în pulbere

După VDI-3673 [19], relația între clasa de explozie a pulberilor și K_P este: clasa 1, $K_P = 0 - 200$; clasa 2, $K_P = 200 - 300$; clasa 3, $K_P > 300$ · bar · ms^{-1}.

Determinarea secțiunii minime de depresurizare se poate face tot cu ajutorul unor nomograme ca cele din fig. 7.19—7.21 funcție de natura pulberii, P_{red}, P_A și volumul vasului în care se produce explozia [19].

Nomogramele sînt valabile pentru pulberi cu presiunea maximă de explozie de 11 bari și $K_p > 300$ bar · ms^{-1}.

Pentru determinarea secțiunii minime de depresurizare, S_d se pornește de la volumul vasului, din partea dreaptă a nomogramei, se ridică o dreaptă pe abscisă pînă se întîlnește izobara, P_{red} care corespunde cu presiunea maximă admisă în vas. Se merge paralel cu abscisa spre stînga pînă cînd se întîlnesc dreptele corespunzătoare clasei de explozie a pulberii sau K_P. Se coboară apoi, găsindu-se pe abscisă valoarea lui S_d.

Scanned with OKEN Scanner

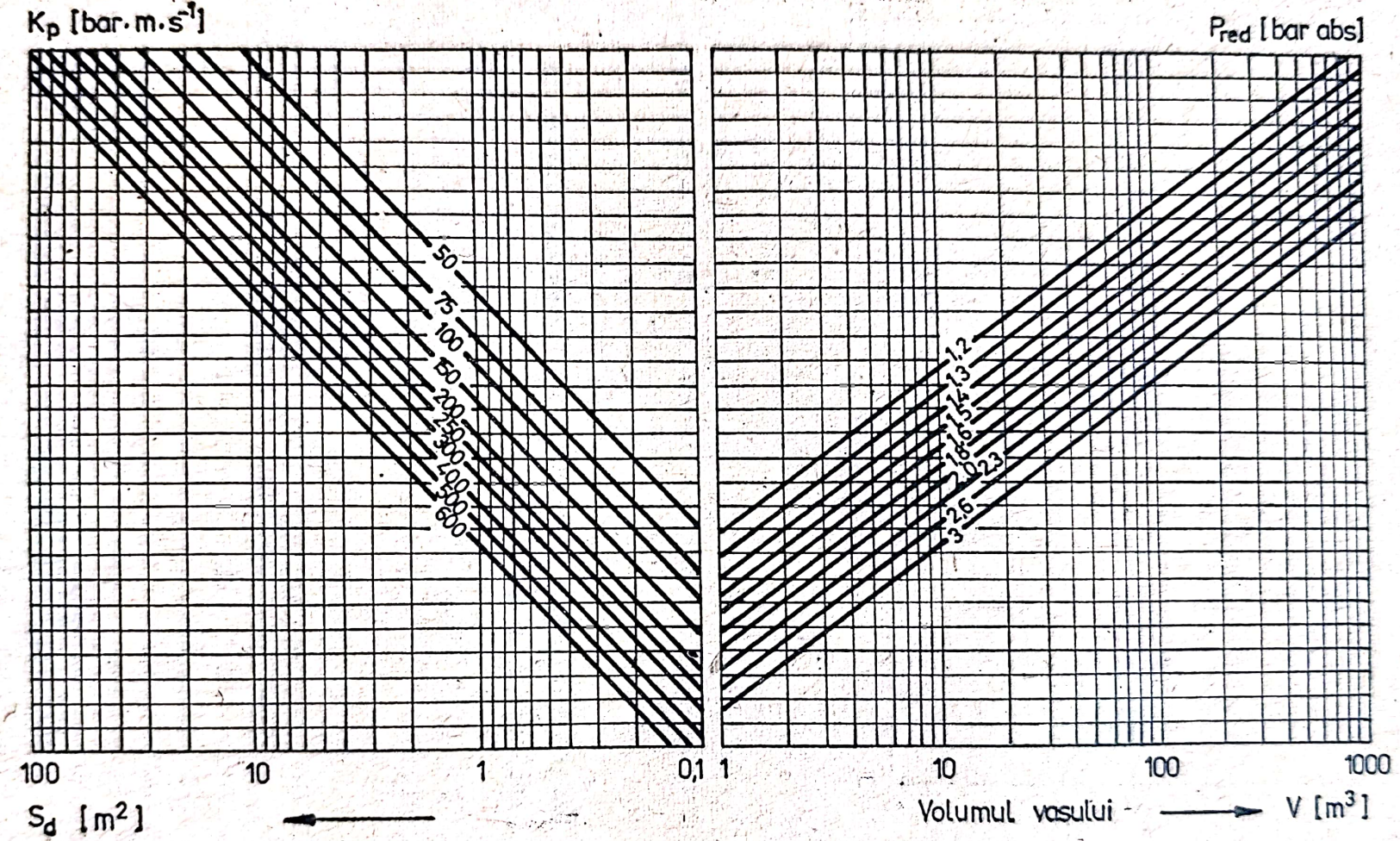


Fig. 7.19. Nomogramă pentru calculul lui S_d funcție de volumul vasului, P_{red} și K_P($P_A = 1,1$ bar abs).

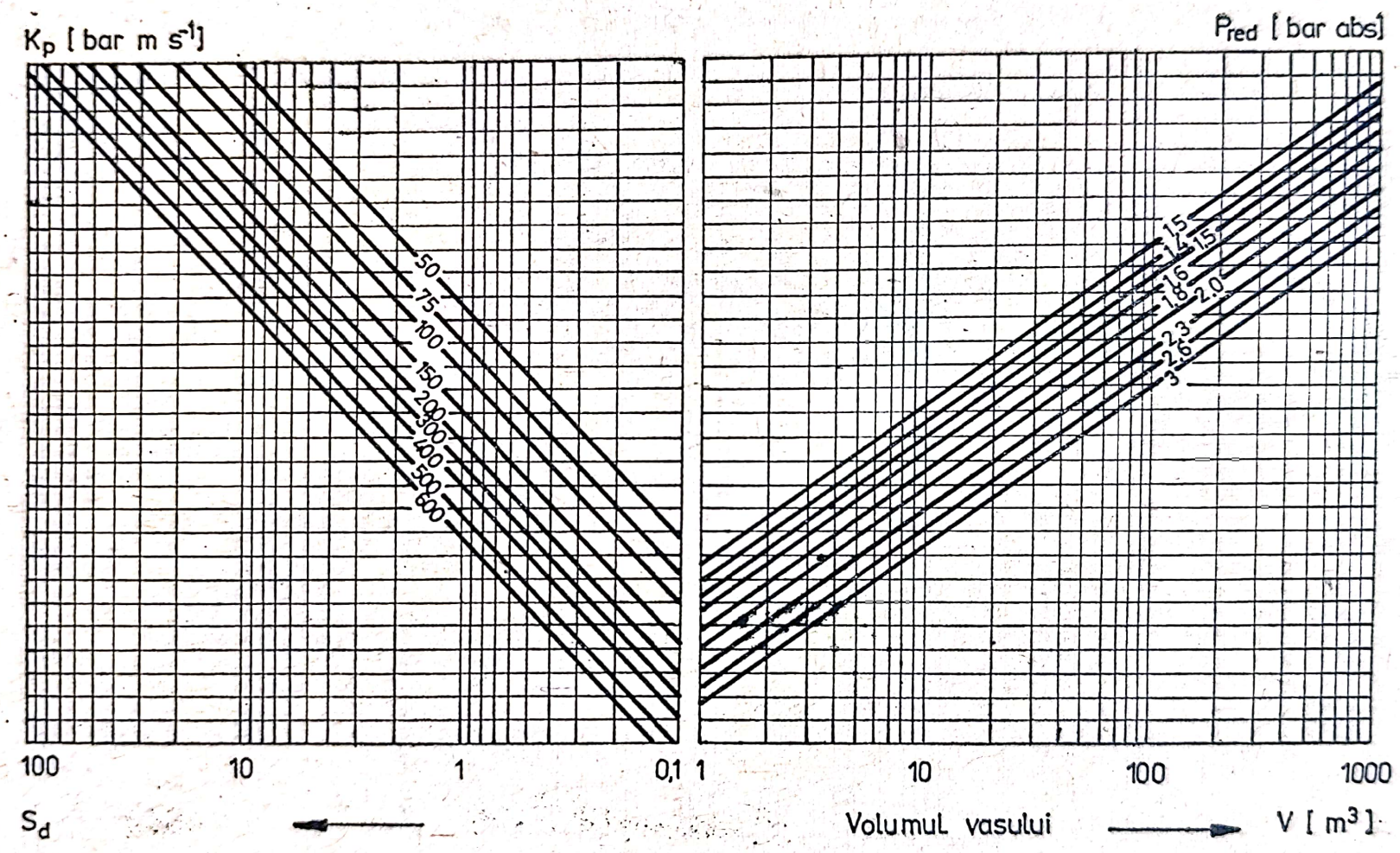


Fig. 7.20. Nomogramă pentru calculul lui S_d, funcție de volumul vasului, P_{red} și K_P($P_A = 1{,}2$ bar abs).

Scanned with OKEN Scanner

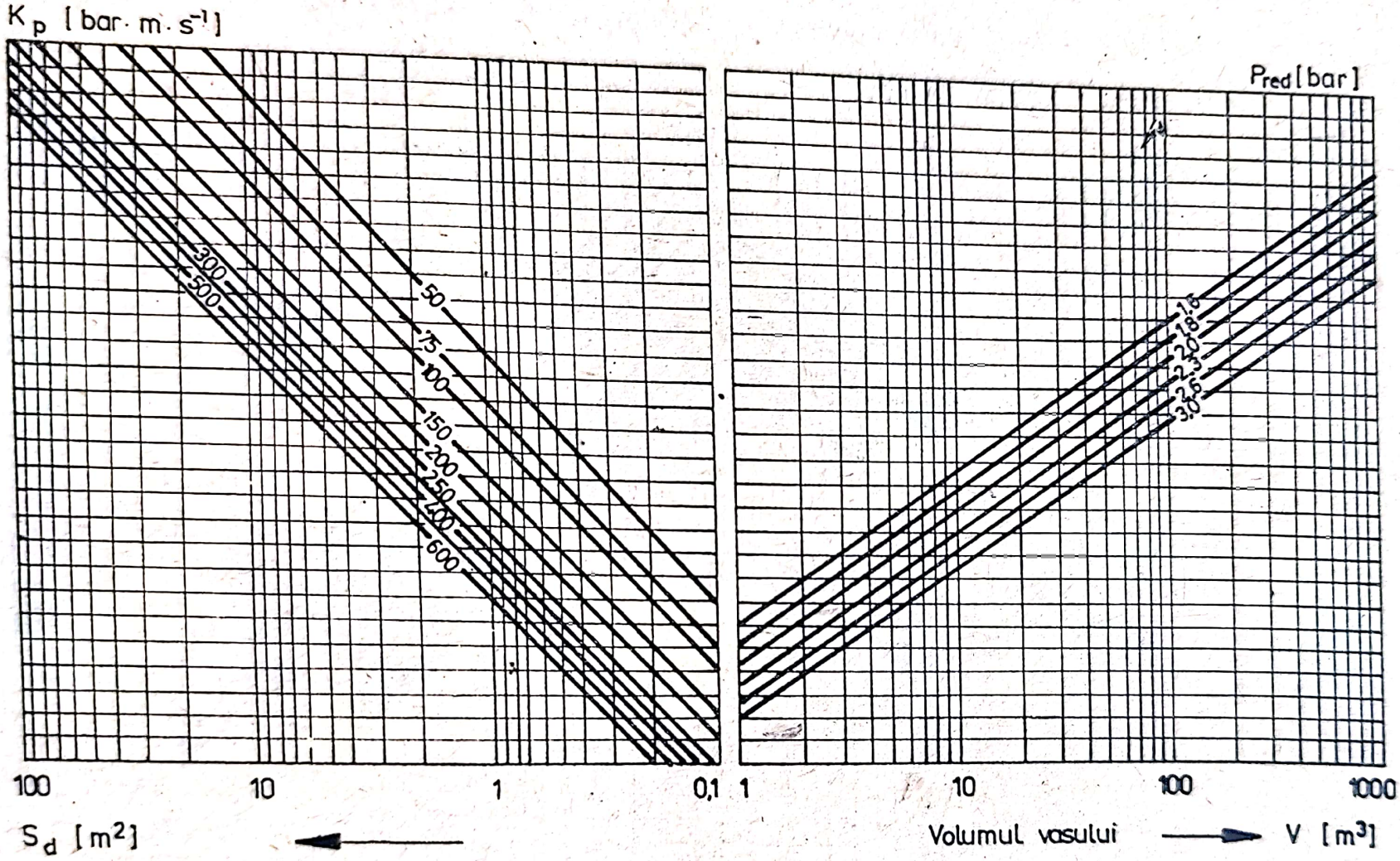


Fig. 7.21. Nomograma pentru calculul lui S_d funcție de volumul vasului, P_{red} și K_P($P_A = 1{,}5$ bar abs.)

Scanned with OKEN Scanner

7.2.8. Dispozitive de depresurizare

O clasificare arbitrară a dispozitivelor de depresurizare se poate face în: membrane de rupere, plăci de explozie și clapete cu contragreutate sau cu arcuri.

Membrane sau discuri de rupere. Aceste dispozitive, construite sub forma unor discuri din metale, grafit, sticlă, mase plastice etc. se rup sau se deschid după anumite direcții prestabilite, la depășirea unei anumite limite. În caz de murdărire prin cristalizări, sublimări, precipitări sau coroziune, ele se înlocuiesc pediodic, cu ușurință.

În general, discurile de rupere au următoarele avantaje [14, 20, 21]:

— asigură etanșeitatea deplină la suprapresiune și vacuum, pînă în momentul spargerii;

— au masă mică și deci influență neînsemnată asupra presiunii reduse;

— sînt indicate pentru protecția aparatelor care produc oarecari precipitări, polimerizări, sublimări etc.;

— ocupă spațiu de montaj redus și costuri de instalare și întreținere scăzute.

Ca dezavantaje ale discurilor de rupere se menționează:

— necesitatea înlocuirii discului după fiecare spargere;

— diferența relativ mare între presiunea de lucru din aparat și presiunea maximă la care se face depresurizarea (și chiar și ruperea) ceea ce conduce la costuri suplimentare pentru construcția aparatelor;

— după rupere aerul poate pătrunde în instalații.

Discurile de rupere din materiale nedeformabile se fabrică în special din grafit impregnat cu rășini. Domeniul de utilizare este între 25—600 mm, diametru, cu presiunea statică de răspuns, $P_A = 1{,}1$ bari abs și temperaturi de la — 20°C — + 130°C [16, 17, 18, 19]. Discurile din grafit au o bună rezistență la coroziune și o precizie de răspuns de $\pm$ 10%, față de P_A prescris.

Discurile de rupere din materiale deformabile au formă rotundă sau dreptunghiulară și se construiesc din materiale sintetice, din metale sau aliaje ori din alte materiale adecvate. Domeniul de aplicare este dependent mai ales de materialul de construcție al membranei. Rezistența la coroziune este asigurată prin aplicarea unei folii de protecție, care poate conduce la o oarecare creștere a presiunii de răspuns (P_A), care în general are o toleranță de $\pm$ 10% față de cea prescrisă. Temperatura schimbă rezistența mecanică a materialului și la calculul grosimii diafragmei, trebuie să se țină seama de influența ei.

Montajul discurilor de rupere între flanșe plate este arătat în fig. 7.22, iar alegerea (orientativă) a grosimii plăcilor, funcție de presiune și diametru, este dată în fig. 7.23 [20, 21].

Scanned with OKEN Scanner

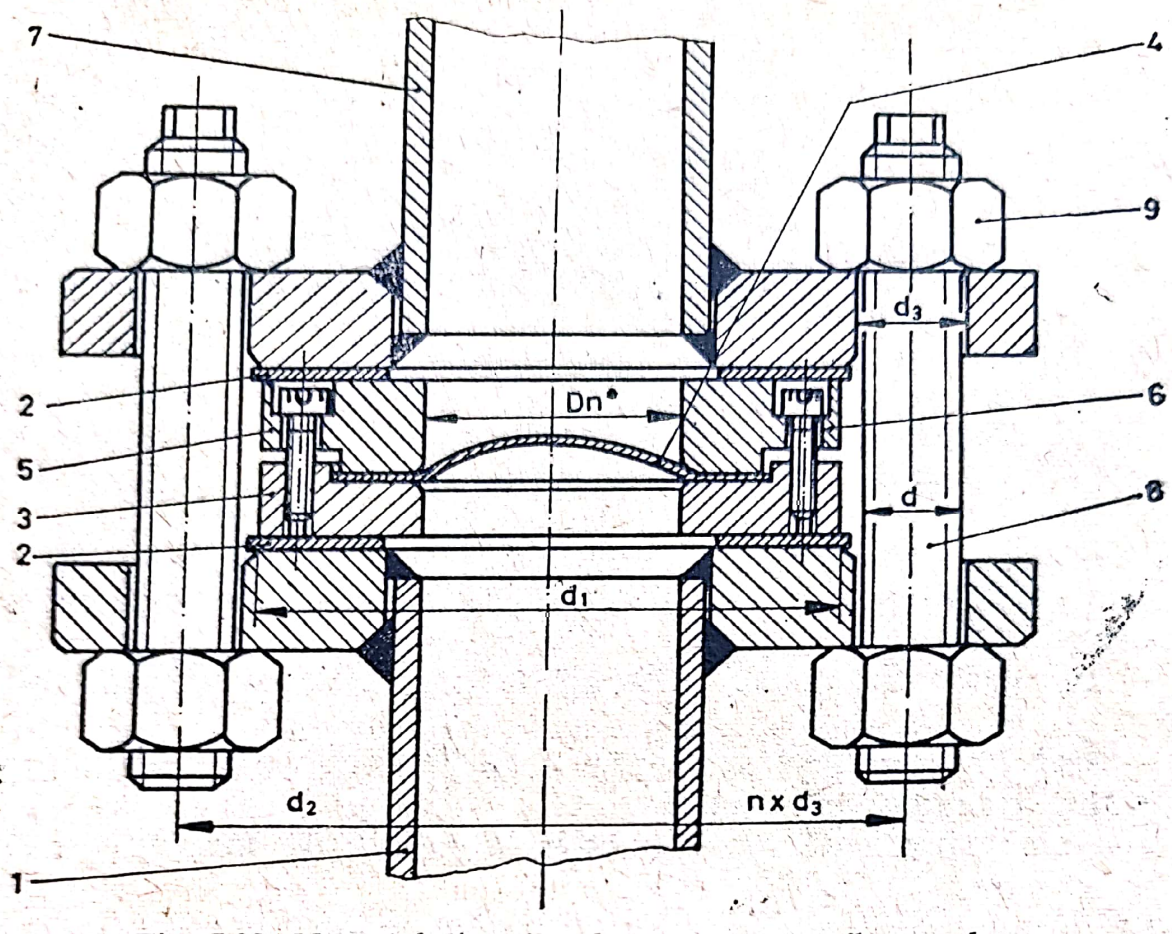


Fig. 7.22. Montajul discurilor de rupere între flanșe plate:

1 — racord (montat pe aparat); *2* — garnitură (2 buc.); *3* — inel de așezare; *4* — discul de rupere; *5*—inel de strîngere; *6*—șurub; *7*—racord (montat pe conducta de evacuare); *8*—prezon M „d" × ...; *9* — piuliță—diametrul nominal de lucru al discului de rupere, D_n, poate avea valori diferite față de cota nominală cu ±5 mm.

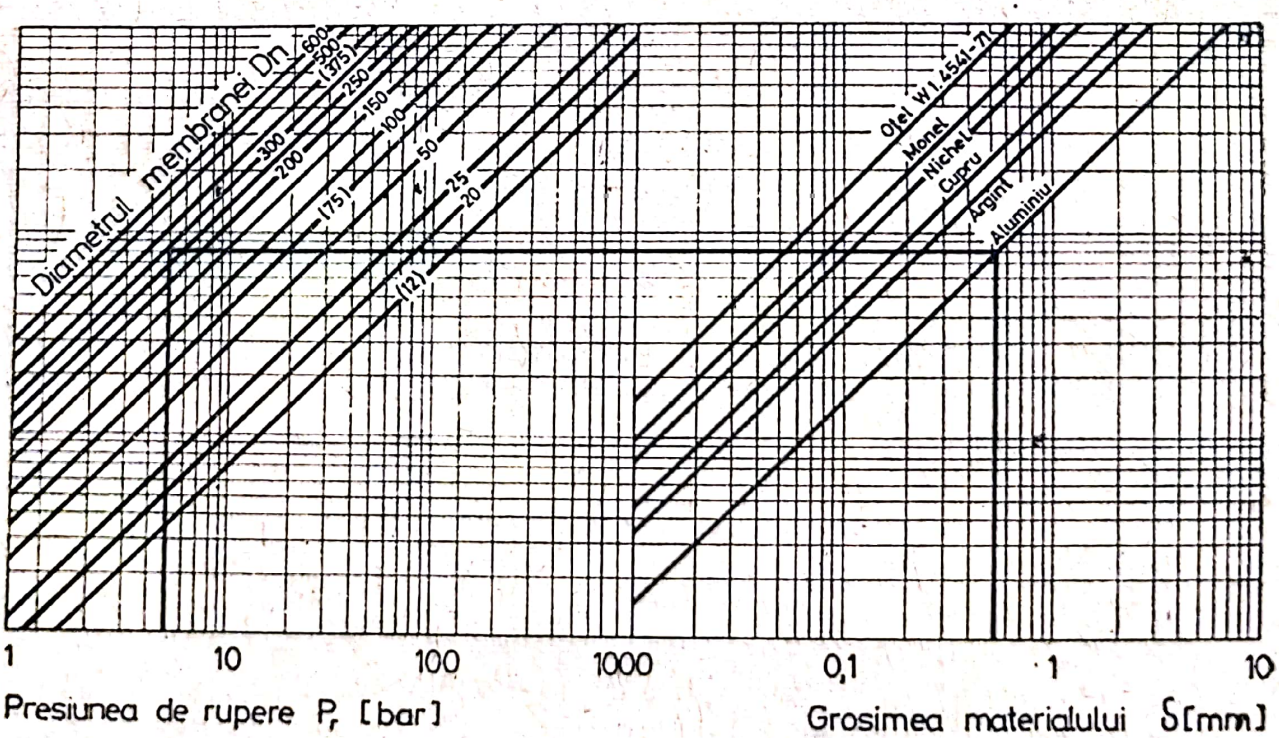


Fig. 7.23. Nomogramă pentru stabilirea grosimii, δ, a discului de rupere funcție de diametrul d_a, și presiunea, P_r, pentru materialele cele mai uzuale.

Scanned with OKEN Scanner

Toate discurile de rupere trebuiesc marcate și certificate de un organism oficial (ISCIR, TUV ș.a.).

În funcție de mediul de lucru și mai ales de temperatură, se folosesc pentru construcția discurilor și membranelor de rupere următoarele metale [22]: aluminiul pentru temperaturi de pînă la 100°C și presiuni de răspuns scăzute, cuprul pînă la 120°C, nichelul pînă la 450°C iar tantalul are o mică variație a rezistenței mecanice între 150 și 250°C, și paladiul pînă la 300°C, în mediu oxidant.

Uneori, în membrane se montează un fir subțire de cupru, prin care trece un curent slab. La spargerea discului, circuitul se deschide și alarma anunță operatorul despre producerea evenimentului.

Uneori, pe discuri se fac șanțuri de o anumită adîncime, care dau direcțiile de rupere ale discului.

Există unele discuri din materiale casante, ca de exemplu sticla, ceramice ș.a. care, la creșterea presiunii sînt sparte de o capsă comandată în mod similar ca la sistemele de subpresurizare (v. cap. 7.1).

Plăcile de explozie se construiesc din tablă de oțel (sau un material rezistent la acțiunea mediului de lucru) și se montează în garnituri de cauciuc de un anumit profil (ca la parbrizele automobilelor) ca în fig. 7.24. La creșterea presiunii peste limita admisă, din cauza exploziei (sau din alte cauze, de exemplu înfundări de filtre, cicloane etc.) placa este proiectată în exterior. Se folosesc pentru presiuni de răspuns de pînă la 1,2 bari abs. Coroziunea, înghețul sau depunerile pe plăcile de explozii pot produce variații în presiunea de răspuns.

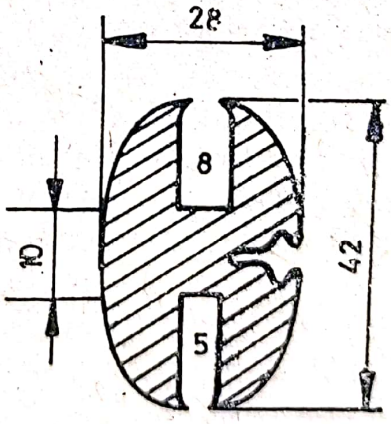


Fig. 7.24. Profil din cauciuc pentru fixarea plăcilor de explozie.

Clapetele de explozie. Discurile de rupere prezintă dezavantajul că după funcționare, interiorul vaselor sau instalațiilor rămîne în legătură directă cu atmosfera, putînd avea loc diverse evenimente ulterioare.

Acest neajuns este înlăturat de clapetele de explozie, care, după ce au ajuns cu presiunea aproape de cea atmosferică, se închid, izolînd

Scanned with OKEN Scanner

instalația de atmosferă. Clapetele de explozie se construiesc pentru presiuni scăzute (cuptoare, cazane de abur ș.a.) de circa 10 kg/m² greutatea proprie sau o contragreutate asigurînd închiderea etanșe.

Clapetele cu arcuri. Aceste dispozitive asigură etanșarea deschiderii pentru depresurizare printr-o flanșă presată de arcuri. În unele cazuri se montează sisteme de arcuri care opun o rezistență progresivă. Capacul (clapeta) este ghidat și are numai mișcări pe direcția înainte — înapoi, astfel încît după depresurizare, el reînchide etanș vasul. Se folosesc pentru depresurizarea aparatelor și instalațiilor în care presiunea nu depășește 0,05 bari.

O comparație între discurile și plăcile de explozie pe de o parte și clapeta pe de altă parte arată următoarele avantaje ale fiecărei grupe;

Discurile și plăcile au preț mic, etanșare perfectă la presiune și la vacuum, ocupă loc puțin și au secțiune mică.

Clapetele au avantajul reînchiderii după explozie, împiedicînd ieșirea combustibilului și propagarea incendiilor la aparatele vecine, după depresurizare sînt gata de a funcționa fără intervenții, au presiune de răspuns definită și asigură etanșare la vacuum.

Evacuarea nepericuloasă a undei de presiune, a flăcării și a gazelor reziduale. După ruperea discurilor sau deschiderea clapetelor, gazele din aparatele și conductele sub presiune se evacuează în atmosferă.

Pentru instalațiile în aer liber, la care dispozitivele de depresurizare se montează în partea superioară, în locuri necirculate frecvent, undele de presiune, flăcările și chiar gazele (uneori toxice) nu prezintă pericol pentru personalul de operare. Și în aceste cazuri, la clapete și la plăcile de explozie, sînt necesare protecții din grătare metalice [16].

Dacă rezervoarele se află în clădiri, atunci gurile de depresurizare se continuă cu conducte, în afara clădirii. Aceste conducte măresc presiunea redusă din rezervorul protejat, proporțional cu lungimea lor. Conductele de evacuare se construiesc cu același diametru ca și discurile de rupere, și trebuie să reziste la aceeași presiune ca vasul care se depresurizează.

În fig. 7.25 este arătată influența conductelor de evacuare asupra presiunii de explozie redusă a aparatelor protejate.

Depresurizarea aparatelor de formă alungită și a conductelor. Așa cum s-a arătat mai înainte, aparatele de formă alungită au raportul $L/D > 5$, iar desfășurarea exploziei, ca și în conducte, diferă de aparatele de tip compact. În general, în asemenea cazuri se montează discuri de rupere, la capete, egale cu diametrul conductei sau al aparatului. La gazele care produc explozii violente (de ex. la acetilenă) pe conducte nu se montează coturi ci teuri (cruci) cu discuri de rupere montate perpendicular pe fiecare direcție.

Scanned with OKEN Scanner

În aceste aparate și conducte, violența exploziei este superioară celei din vasele compacte deoarece aceasta nu depinde numai de tipul substanței combustibile ci și de condițiile de curgere axială, de variațiile de turbulență și de efectele de compresiune.

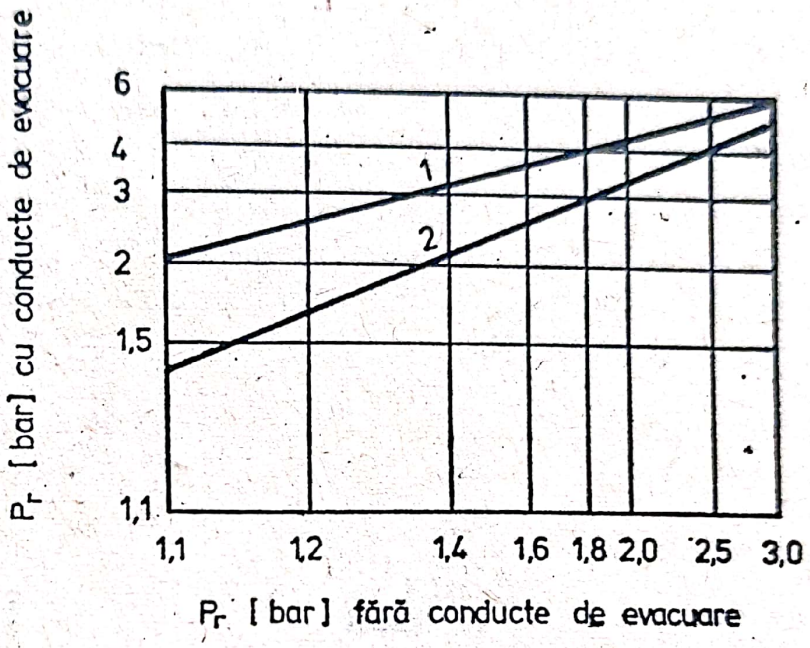


Fig. 7.25. Influența lungimii conductelor de evacuare, P_r, a aparatelor protejate [16]:
1—cu conducta de evacuare pînă la 3 m; *2*—cu conducta de evacuare de peste 3 m.

7.2.9. Discuri de rupere sau supape de siguranță

Problema care se pune este ce anume să se folosească pentru depresurizare: supape de siguranță sau discuri de rupere, ori amîndouă [23].

Diferența evidentă dintre cele două dispozitive — anume că supapa închide vasul după depresurizare, pe cînd discul nu, conduce la ideea că în procesele continui, supapa este preferabilă, pe cînd în procesele discontinui, discul de rupere.

A doua diferență provine de la modul de creștere al presiunii. Dacă aceasta creștere este progresivă, de exemplu datorită expansiunii termice, ambele pot fi folosite, și supapele și discurile. În unele cazuri se folosesc și împreună.

În sfîrșit, a treia situație o constituie creșterea rapidă de tip exploziv a presiunii. Din cauza inerției de răspuns, precum și a diametrului supapei de siguranță, aceasta nu corespunde la creșterile de presiune spontane și se folosesc discurile de rupere (denumite din acest motiv și discuri de explozie).

Scanned with OKEN Scanner

În unele cazuri se folosesc împreună discurile de rupere și supapele de siguranță, pentru acoperirea ambelor cazuri de creștere a presiunii și anume cea explozivă și cea progresivă. Supapa de siguranță este folosită ca prim dispozitiv de depresurizare pentru creșterea progresivă a presiunii iar discurile de rupere sînt reglate la o presiune superioară supapei, pentru creșterile de presiune explozive.

Un alt considerent important care necesită folosirea simultană a discurilor de rupere cu supapele de siguranță o constituie scăpările sau pierderile de produs. Pornind de la ideia că pierderile de gaze sînt zero la discuri și este aproape imposibil de construit o supapă de siguranță fără piederi, se fac combinații ca cele din figl 7.26 *a*, și *b* pentru a preveni pierderile.

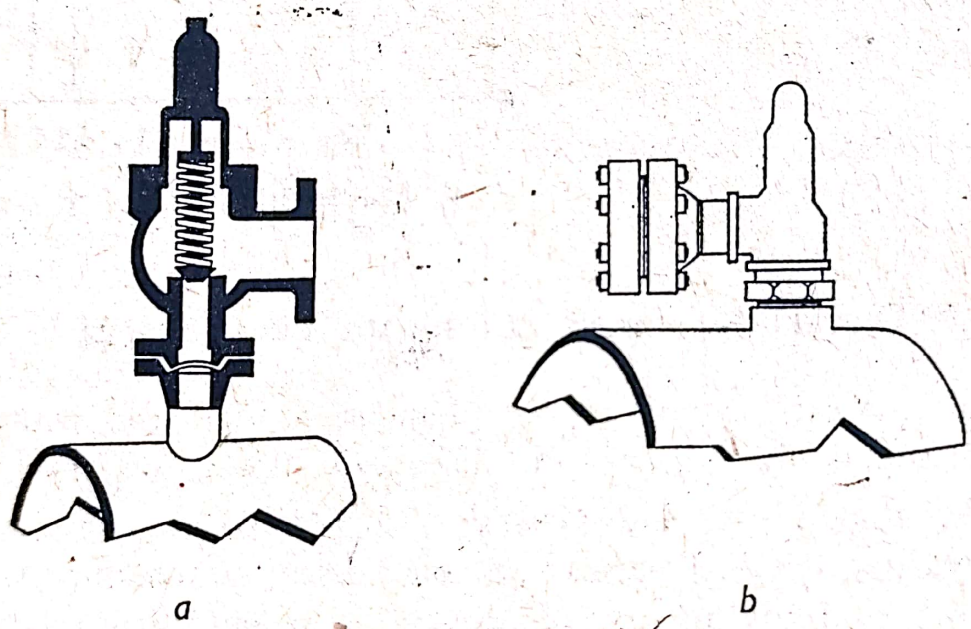


Fig. 2.26. Protecția supapelor de siguranță împotriva pierderilor prin așezarea discului de rupere sub (a) sau după supapă (*b*) [23].

Montajul discurilor de rupere pe aparate și conducte. La montarea discurilor de rupere trebuie să se țină seama de o serie de recomandări între care: posibilitatea de înlocuire rapidă a discului, coșuri de dirijare a undei de presiune cît mai scurte și drepte, fără a periclita personalul sau clădările și aparatele vecine, ancorarea corespunzătoare a conductelor de evacuare pentru a evita ruperea racordurilor din cauza trepidațiilor etc.

Scanned with OKEN Scanner

În fig. 7.27 sînt date recomandări pentru diverse tipuri de trasee de conducte pentru discuri de rupere [23].

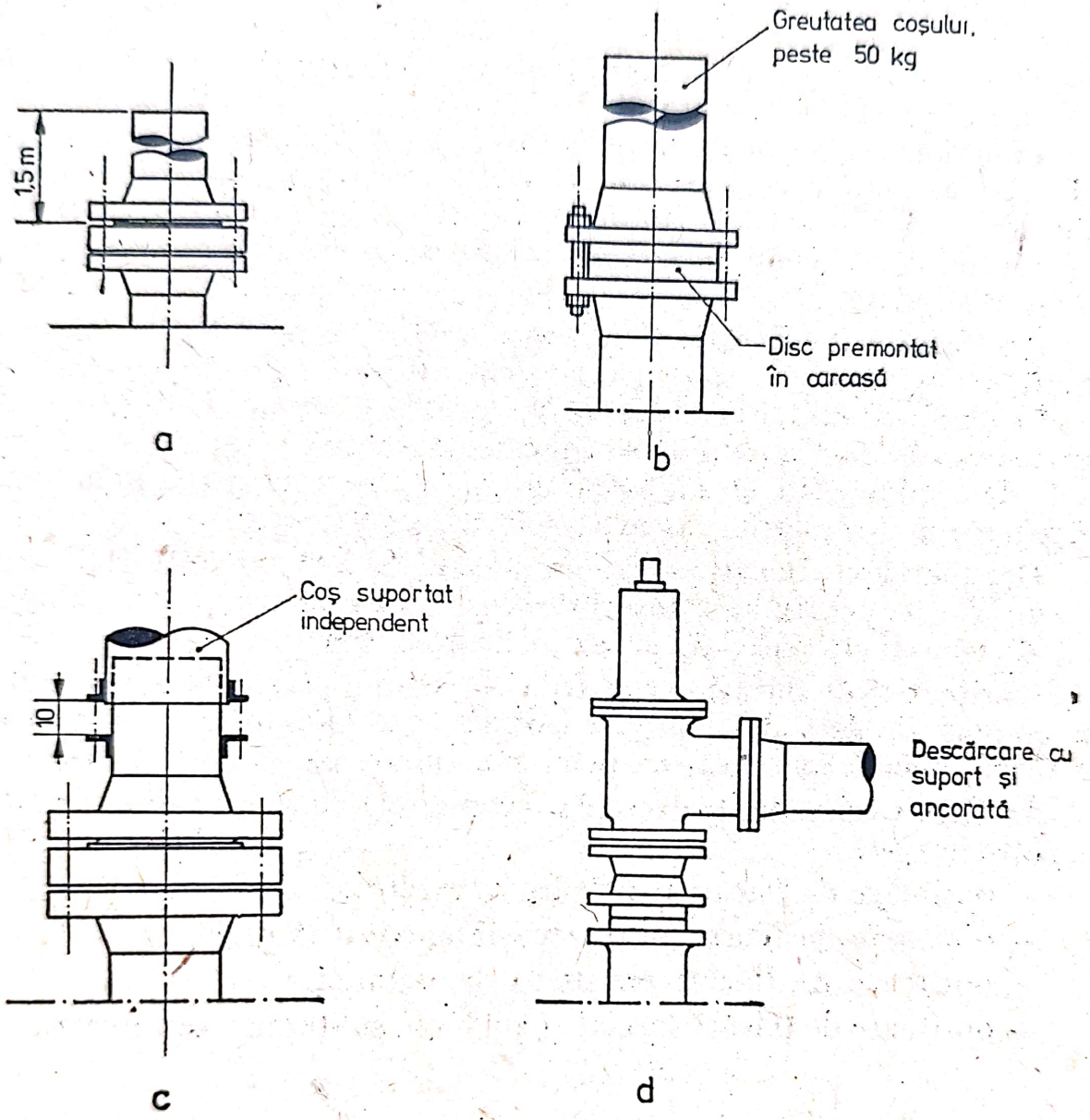


Fig. 7.27. Recomandări pentru montajul conductelor de după discurile de rupere:
a — ansamblul pentru greutate redusă; *b* — ansamblul pentru greutate mare şi coş scurt; *c* — ansamblul pentru greutate mare şi coş înalt; *d* — combinaţie de supapă de siguranţă şi disc de rupere, cu conducta de descărcare ancorată şi cu suport, împotriva trepidaţiilor.

7.3. OPRITOARE DE FLĂCĂRI

Opritoarele de flăcări sînt aparate de siguranţă destinate stingerii flăcărilor din conducte şi aerisiri, capabile să răcească o flacără mişcătoare de deflagraţie şi gazele de ardere sub temperatura de aprindere

Scanned with OKEN Scanner

a amestecului de gaze proaspete (amestec combustibil de gaze nearse), la cealaltă parte a aparatului.

În anumite cazuri, opritoarele de flăcări trebuie să fie capabile să reziste la transmiterea căldurii unei flăcări cu preamestec care poate să ardă pe una din suprafețe timp îndelungat, fără ca flacăra să se poată întoarce și pe cealaltă suprafață.

Funcționarea opritoarelor de flăcări este următoarea: flacăra amestecului de gaze sau vapori cu aer, la trecerea printr-un opritor de flăcări este stinsă de elementul său interior, care transferă căldura flăcării mai repede decît se produce, scăzînd temperatura gazelor sub punctul de autoaprindere.

Opritoarele de flăcări se folosesc într-un număr foarte mare de cazuri, în orice proces sau instalație în care se lucrează cu gaze sau vapori combustibili, și care pot să se aprindă dintr-un motiv oarecare. Opritoarele de flăcări de diverse tipuri constructive se întîlnesc la depozitele de combustibili, în industria chimică și petrochimică, în industria petrolieră, mine, marină, aviație, solvenți, gaze etc.

Opritoarele de flăcări pentru amestecuri cu alți oxidanți decît aerul, precum și cele pentru amestecuri de oxidanți cu acetilenă sau hidrogen, sînt de construcție specială și vor fi descrise separat.

Opritoarele de flăcări se construiesc în mai multe variante și anume: cu umplutură de bandă subțire gofrată, cu umplutură din țesătură de sîrmă, spumă metalică, cu plăci sau tuburi paralele, hidraulice ș.a.

În R.F. Germania de exemplu, opritoarele de flăcări sînt împărțite în patru grupe:

— opritoare de flăcări rezistente la explozie;
— opritoare de flăcări împotriva întoarcerii flăcării;
— opritoare de flăcări rezistente la detonație;
— opritoare de flăcări speciale (conducte subterane, deversoare etc.)

7.3.1. Performanțele diverselor tipuri de opritoare de flăcări

Opritoarele de flăcări trebuie să aibă capabilitatea de a opri propagarea unui front de flacără dintr-o conductă și de a împiedica întoarcerea flăcării atunci cînd un amestec combustibil de gaz-aer, care străbate umplutura, se aprinde și arde cu flacără staționară pe una din cele două suprafețe [24].

În unele cazuri, este important ca opritorul de flăcări să fie capabil să păstreze flacăra pe una din suprafețe timp de pînă la 2 ore, fără să

Scanned with OKEN Scanner

aprindă amestecul de pe partea opusă. Oricum, opritoarele de flăcări trebuie să aibă o construcție robustă, pentru a rezista la impactul cu o flacără explozivă, la acțiunea corosivă a mediului de lucru și uneori să poată funcționa și cu amestecuri care murdăresc aparatul, fără creșteri importante ale pierderilor de presiune.

Performanța de a opri flăcările explozive (v. cap. 1.3.1.). Cînd un opritor de flăcări este expus la o flacără explozivă (al cărei front se deplasează în conductă), creează un impact în orificiile opritorului. Din cauză că dimensiunile orificiilor opritorului de flacără sînt prin construcție mai mici decît jumătate din diametrul de stingere, D_T (V. cap. 1.5) flacăra nu va putea să continue să se propage. În acest caz, reacția este stopată și gazele continuă să curgă prin umplutura opritorului. În unele cazuri este posibil ca după ieșirea din opritor a gazelor, care sînt formate dintr-un amestec de gaze arse, calde și din gaze nereacționate amestecate cu aer, să fie încă în limitele de ardere și să se reaprindă. În general însă, după exploziile din conducte, sînt mici mișcări de gaze, astfel încît se produc numai mici deteriorări termice ale elementului opritorului. La opritoarele de pe vase compacte, $\left(\frac{L}{D} \leqslant 5\right)$ trec însă prin opritor cantități importante de gaze fierbinți și numai în cazul în care suprafața de stingere este foarte potrivită, poate rezista fără să se deterioreze.

Performanța de oprirea întoarcerii flăcării. Întoarcerea flăcării este definită de condițiile în care o flacără de preamestec care arde pe suprafața opritorului, aprinde gazele care intră din partea opusă.

În anumite condiții de curgere, frontul flăcării poate evita întoarcerea, stabilizîndu-se pe suprafața opritorului, care se comportă ca un arzător.

Ca la orice arzător, atunci cînd viteza gazului este mare, flacăra se desprinde de pe suprafața opritorului, iar cînd viteza scade, revine pe elementul de stingere. În acest din urmă caz, temperatura umpluturii poate crește pînă la 1 000°C, iar amestecul gaz-aer care traversează elementul nu mai este capabil să-l răcească. Atunci flacăra pătrunde încet în umplutură, pînă o traversează și aprinde amestecul de gaze nearse.

În fig. 7.28 sînt date diagramele timp/temperatură [24] ale unui opritor de flăcări, în timpul testării la performanța de întoarcere a flăcării, folosind un preamestec de 4,5% vol. propan în aer, care arată ca flacăra

Scanned with OKEN Scanner

nu se întoarce. În general, această performanță a arzătorului nu este ușor de realizat în conducte, din cauza oscilațiilor acustice. Din această cauză, se montează detectori de flacără care dau alarma sau comandă declanșarea unui sistem automat de injecție de materiale de stingere (ca în cap. 7.1).

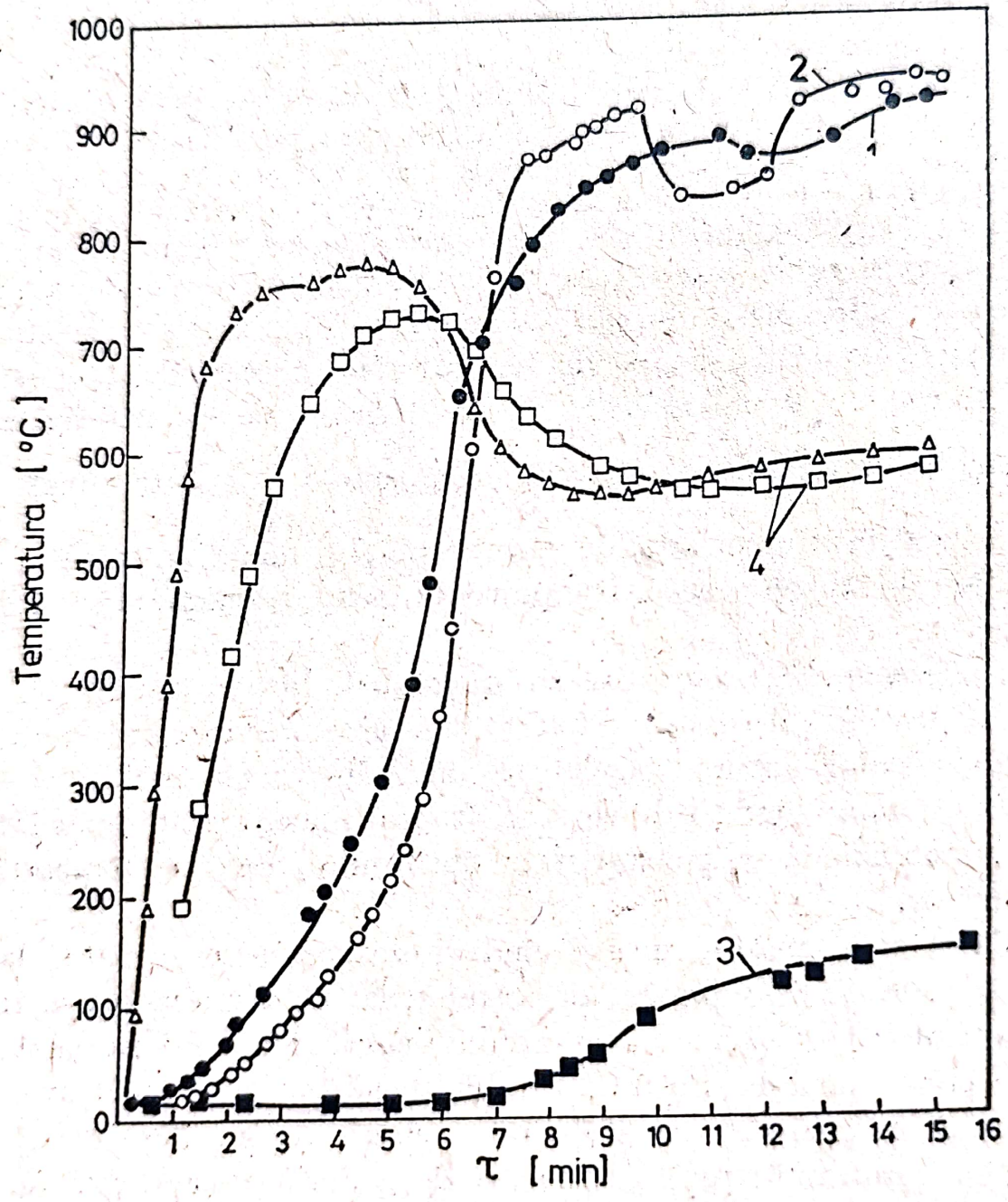


Fig. 7.28. Curbele temperatură — timp pentru un test de întoarcere a flăcării într-un opritor tip casetă de platbandă gofrată. Amestecul combustibil: 4,5% vol. propan în aer:

1 — temperatura opritorului la 25 mm sub casetă; *2* — temperatura opritorului la 13 mm sub casetă; *3* — temperatura pe partea superioară a carcasei opritorului; *4* — termocuple care măsoară flacăra stabilizată.

Scanned with OKEN Scanner

7.3.2. Date de proiectare și performanțele opritoarelor de flăcări

Opritoarele de flăcări cu umplutură se construiesc pentru montaj pe conducte și pentru aerisiri sau purjare. Umplutura poate fi construită prin formarea unor discuri din platbandă dreaptă alternînd cu una gofrată, din bile ceramice, de sticlă sau metalice, țesătură de sîrmă sau burete metalic, tipurile frecvente fiind cele reprezentate schematic în fig. 7.29, *a*, *b*.

La proiectarea și construcția opritoarelor de flăcări trebuie să se țină seama de o serie de cerințe și criterii, care se găsesc în norme și în standarde [27, 28], după care orice aparat trebuie supus individual unor încercări de fiabilitate. Între acestea se enumeră:

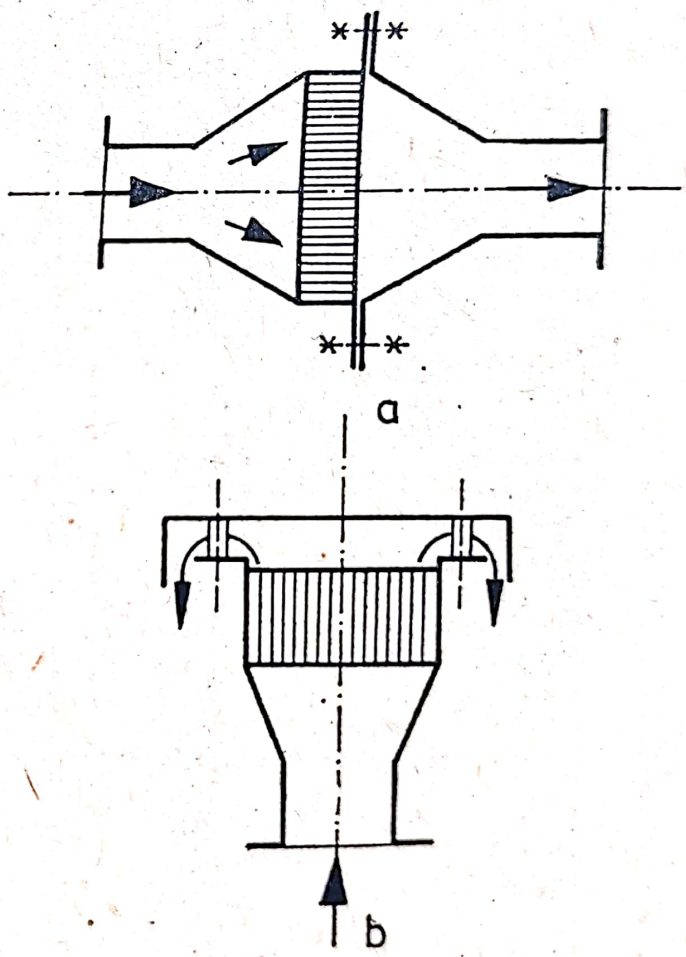


Fig. 7.29. Opritori de flacără cu umplutură pentru montaj pe conducte (*a*) sau pe aerisiri și purje (*b*).

— opritoarele de flăcări trebuie să rețină sau să stingă flacăra în timpul exploatării și să lase să treacă gazul cu rezistența prescrisă pentru aparatul pe care se montează;

— proprietățile de stingere a flăcării depind de dimensiunile geometrice ale elementului precum și de diametrul canalelor (bilelor) și de înălțimea lor;

— diametrul canalelor nu trebuie să depășească jumătate din diametrul de quench (diametrul de stingere, D_T). Diametrul de stingere trebuie să se determine experimental pentru fiecare amestec. Există date de literatură pentru diametrele de stingere ale diverselor substanțe (a se vedea și tabelul 1.5) și în unele norme [27], din care se dau în tabelul 7.6 un extras;

— înălțimea elementului de stingere a flăcării (din opritorul de flăcări) trebuie calculată astfel încît amestecul de gaz (vapori/aer) care-l

Scanned with OKEN Scanner

traversează să nu se preîncălzească mai mult de 80% din temperatura sa de autoaprindere, în timpul dat de rezistența la foc al aparatului.

Tabelul 7.6

Valorile diametrului la stingere critic (D_T) și ale vitezei de ardere w_f, pentru vapori și gaze combustibile în amestec cu aerul, în condiții de temperatură și presiune ambiante (normale) [27] (v. și tabelul 1.7)

Nr. crt.	Substanța	Formula brută	D_T experimental, mm	D_T de calcul, mm	w_f, m/s
0	1	2	3	4	5
1	Acrilonitril	C_3H_5N	3,25	—	—
2	Acetat de amil	$C_7H_4O_2$	2,95	—	—
3	Amoniac	NH_3	21,0	—	0,23(150°C)
4	Anilină	$C_6H_5NH_2$	—	2,84	0,47(100°C)
5	Acetonă	C_3H_6O	2,45	—	0,44
6	Acetaldehidă	C_2H_4O	—	3,08	0,42
7	Benzină	—	2,66—2,90	—	—
8	Benzen	C_6H_6	2,66	—	0,48
9	1,3 Butadienă	C_4H_6	2,13	—	0,57
10	*n*-Butan	C_4H_{10}	2,49	—	0,45
11	Butanol 1	$C_4H_{10}O$	2,60	—	—
12	Butenă	C_4H_8	2,38	—	0,43
13	Clorură de vinil	C_2H_3Cl	3,78	—	—
14	*n*-Hexan	C_6H_{14}	2,50	—	0,39
15	*n*-Heptan	C_7H_{16}	3,08	—	0,43
16	Diizobutilenă	C_8H_{16}	6,40	—	—
17	Eterdiizopropilic	$C_6H_{14}O$	5,34	—	—
18	2,2-Dimetilbutan	C_6H_{14}	2,49	—	—
19	Eter metilic	C_2H_6O	2,31	—	—
20	Dimetilpropan	C_5H_{12}	—	3,66	0,35
21	Dimetilsulfură	C_2H_5S	—	3,94	0,33
22	Peroxid de butil	$C_6H_{12}O_2$	3,91	—	—
23	Dietilbenzen	$C_6H_9(C_2H_5)_2$	2,38(75°C)	—	—
24	Dietileter	$C_4H_{10}O$	2,62	—	0,49
25	Izobutan	C_4H_{10}	2,74	—	0,36
26	Izobutenă	C_4H_8	2,74	—	0,38
27	Izobutanol	$C_4H_{10}O$	2,89	—	—
28	Izooctan	C_8H_{18}	2,49	—	0,41
29	Izopentan	C_5H_{12}	2,49	—	0,40
30	Izopropanol	C_3H_8O	—	3,08	0,42
31	Izopropilamină	C_3H_9N	6,76	—	0,31
32	Izopropilbenzen	C_9H_{12}	5,31	—	—
33	Izopropileter	$C_6H_{14}O$	—	—	0,50
34	Metan	CH_4	3,56	—	0,34
35	Metanol	CH_4O	2,69	—	0,50
36	Metiletilcetonă	C_4H_8O	2,84	—	0,43
37	Oxid de carbon	CO	—	3,04	0,33
38	Octan	C_8H_{18}	2,38	—	—

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 7.6 (continuare)

0	1	2	3	4	5
39	Pentan	C_5H_{12}	2,50	—	0,44
40	Propan	C_3H_8	2,60	—	0,46
41	Propilenă	C_3H_6	2,38	—	0,51
42	Propionaldehidă	C_3H_6O	3,56	—	0,50
43	Stiren	C_8H_8	2,66	—	—
44	Tetrahidrofuran	C_4H_8O	3,91	—	0,52
45	Toluen	C_7H_8	2,80	—	0,39
46	Trimetilbutan	C_7H_{16}	4,9	—	0,36
47	Trietilamină	$C_6H_{15}N$	5,34	—	0,39
48	Whitespirit	—	—	2,45	—
49	Acetat de vinil	$C_4H_6O_2$	2,60	—	—
50	Acid acetic	$C_2H_4O_2$	5,59	—	—
51	Acetat de etil	$C_4H_8O_2$	2,70	—	0,37
52	2-Clorpropan	C_3H_7Cl	4,34	—	0,27
53	Ciclohexan	C_6H_{12}	2,66	—	0,44
54	Ciclohexanol	$C_6H_{12}O$	4,06(75°C)	—	—
55	Ciclohexanonă	$C_6H_{10}O$	3,5(50°C)	—	—
56	Ciclohexenă	C_6H_{10}	4,63	—	0,40
57	Ciclopentadienă	C_5H_6	3,91	—	—
58	Ciclopentan	C_5H_{10}	4,63	—	0,45
59	Ciclopentenă	C_5H_8	—	3,4	0,40
60	Ciclopropan	C_3H_6	2,49	—	0,56
61	Cis-2-pentan	C_5H_{12}	2,13	—	—
62	Cis-2-pentenă	C_5H_{10}	2,13	—	—
63	Etan	C_2H_6	2,38	—	0,48
64	Etanol	C_2H_6O	2,45	—	0,56
65	Etilamină	C_2H_7N	7,46	—	0,32
66	Etilenbenzen	C_8H_{10}	3,5	—	—
67	Etilenamină	C_2H_5N	3,56	—	0,46
68	Clorură de etil	C_2H_5Cl	3,23	—	—
69	Xilen	C_8H_{10}	3,10	—	0,34
70	Tiofen	C_4H_4S	3,91	—	0,43

Se recomandă [27] ca valori minime ale înălțimii (mm) elementului de stingere:

	Disc din platbandă gofrată	Strat granular
— de rezervor (tip „b" din fig. 7.29)	40	$50d_{echiv}$
— de conductă (tip „a" din fig. 7.29)	80	$34{,}5d_{echiv}^{1,78}$

— discurile formate din platbandă și platbandă gofrată nu trebuie să aibă mai mult de trei bucăți, să nu aibă lovituri și nici spații libere între ax și platbandă sau între disc și pereții opritirului de flăcări, mai mari de 0,7 din înălțimea gofrajului;

Scanned with OKEN Scanner

— la elementele de stingere formate din granule, se va avea grijă ca să nu se formeze canale preferențiale, tasări sau spații care depășesc $0{,}7\,D_T$. Diametrul opritorului de flacără cu umplutură trebuie să fie de cel puțin 20 ori mai mare decît diametrul granulei;

— corpul opritorului de flacără (tip „a") de conducte se dimensionează la minimum 25 bari sau $25 \times P_0$ (P_0 fiind presiunea absolută de regim) în regim de detonare și min, 10 bari sau 10 P_0 dacă regimul de detonare este exclus;

— se recomandă ca opritoarele de flăcări de conducte să aibă semnalizare de apariția flăcării pe ambele părți ale elementului de stingere iar cele de rezervor, pe partea dinspre atmosferă;

— se vor prevedea racorduri pentru măsurarea diferenței de presiune dintre intrare și ieșire, iar la opritoarele de flăcări de tip „b" de rezervor, se vor prevedea și capace de protecție împotriva intemperiilor;

— opritoarele de flăcări se pot folosi și asociate cu supape de respirație, de siguranță etc.

— la proiectarea opritoarelor de flăcări este necesar să se determine diametrul de quench (de stingere) D_T specific amestecului combustibil. Pentru asigurarea rezervei de siguranță, diametrul maxim al canalelor elementului de stingere se ia:

$$\frac{D_T}{2} \geqslant d_{echiv} = \frac{4\varepsilon}{\alpha} \tag{7.9}$$

în care ε este volumul liber al umpluturii, în m^2/m^3;

α — suprafața specifică a umpluturii, în m^2/m^3.

Valorile lui α și ε se găsesc în tabelele cu proprietățile corpurilor de umplere.

În cazul elementelor de stingere tip disc (casetă) înălțimea gofrajului nu trebuie să depășească $\frac{D_T}{2}$.

O ecuație empirică propusă de P a l m e r [24] pornește de la ideea proporționalității lungimii orificiilor elementului de stingere cu viteza flăcării:

$$L \sim w_f D_H^2 \tag{7.10}$$

în care D_H este diametrul hidraulic.

Pentru elemenții din platbandă gofrată se indică și următoarea ecuație empirică:

$$w_f = 0{,}38\,\frac{\varepsilon I}{d^2} \tag{7.11}$$

în care I este grosimea (înălțimea) elementului de stingere și d diametrul canalelor (cm).

Scanned with OKEN Scanner

Ecuația 7.11 este valabilă pentru canale cu secțiunea de formă triunghiulară și pătrată.

Pentru calculul diametrului de stingere, D_T se poate utiliza ecuația [27]:

$$\frac{D_T}{2} = 26\,650\,\frac{T_0\lambda_c}{w_f c_p P} \tag{7.12}$$

în care: T_0 este temperatura inițială a amestecului, K;
λ_c — coeficientul de conducție termică al amestecului, kcal/m · s°C;
w_f — viteza de ardere, în cm/s;
c_p — căldura specifică a amestecului inițial, în kcal/mol · °C;
P — presiunea absolută a amestecului inițial, în bari;
D_T — diametrul de stingere, în cm.

Valorile presiunii și temperaturii se iau din normele regimului tehnologic iar w_f se consideră la compoziția stoechiometrică.

Căldura specifică molară a amestecului se calculează proporțional cu fracția molară a fiecărui component:

$$c_p = c_{p_1}x_1 + c_{p_2}x_2 + \ldots$$

În privința coeficientului de conducție termică se iau din tabele sau se calculează cu ajutorul unor ecuații specifice pentru amestecuri care conțin sau nu conțin hidrogen [27].

Exemplu de calcul. Să se calculeze diametrul de stingere, D_T al amestecului stoechiometric propan-aer, la presiunea de 1 ata și temperatura 20°C.

Rezolvare. Din tabele se găsesc următoarele date:

pentru propan: $c_p = 17{,}57$ kcal/mol° · C
$\lambda_c = 4{,}1 \cdot 10^{-5}$ cal/cm · °C

pentru aer: $c_p = 6{,}96$ cal/mol · °C
$\lambda_c = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$ cal/cm · s°C

Viteza normală de ardere la compoziția stoechiometrică a amestecului propan — aer este de 46 cm/s.

Reacția de ardere decurge după următoarea ecuație globală:

$$C_3H_8 + 5O_2 + 18{,}9\,N_2 = 3CO_2 + 4H_2O + 18{,}9\,N_2$$

Deci la reacție participă 24,9 molecule, fracția molară a propanului fiind 1: 24,9 = 0,04.

Căldura specifică a amestecului propan-aer, calculată [27] este $5{,}9 \cdot 10^{-5}$ cal/cm·s·°C.

Înlocuind aceste valori în ecuația (7.12) se obține:

$$\frac{D_T}{2} = 26\,650\,\frac{293 \cdot 5{,}9 \cdot 10^{-5}}{46 \cdot 7{,}38 \cdot 1} = 1{,}35 \text{ mm}$$

căldura specifică a fost calculată cu ecuația:

$$c_p = 0{,}4 \cdot 17{,}57 + 0{,}96 \cdot 6{,}96 = 7{,}38 \text{ cal/mol} \cdot °C$$

Scanned with OKEN Scanner

Așadar, pentru elementul de oprire a flăcării construit din platbandă gofrată, înălțimea triunghiului (sau latura patratului, trebuie să fie de max. 1,35 mm iar dacă elementul este alcătuit din bile, acestea vor avea diametrul de max 2,5 mm.).

7.3.3. Testarea opritoarelor de flăcări

În general, opritoarele de flăcări se testează după standardele normele sau cataloagele în conformitate cu care se livrează. Testarea se face pe bancuri speciale de lucru.

Mai întîi, opritoarele de flăcări se testează la șocuri. Pe bancul de probă se supun la 500—20 000 șocuri cu o frecvență de 40—80 șocuri pe minut, fără ca să se găsească deformări, sau defecte care să ducă la perturbarea capacității de funcționare.

Rezistența mecanică se probează ca la orice vas ISCIR după codul C4—83.

Pentru toate probele, opritoarele de flăcări se montează pe bancul de încercări în poziție normală de lucru, în componență cu acele dispozitive cu care va fi asamblat. Se determină următoarele caracteristici ale opritorului:

— presiunea la ieșire și la intrare în obturator;
— presiunea gazului de probă;
— temperatura suprafețelor interioară și exterioară ale discului;
— concentrația în combustibil;
— creșterea presiunii în sistem la aprinderea amestecului;
— viteza de propagare a flăcării.

Se măsoară de asemenea performanța de oprire a propagării flăcării în opritor. Cu ajutorul unui aprinzător electric, montat la 50—500 mm de la disc (casetă) se fac 10 aprinderi ale amestecului combustibil.

Dacă nu se produce nici o explozie în conducta de gaze care alimentează opritorul de flăcări, după 10 încercări, opritorul se consideră corespunzător.

Performanța de a opri întoarcerea flăcării se testează prin aprinderea amestecului la suprafața discului și dacă, după caz, la 0,5—2 ore nu se produce explozie în conducta de alimentare, opritorul de flăcări se consideră corespunzător.

7.3.4. Tipuri constructive de opritoare de flăcări

Tipurile de constructive de opritoare de flăcări depind de funcțiunea lor tehnologică. În general, opritoarele de flăcări au următoarele funcțiuni tehnologice:

— de a opri propagarea flăcării în caz de explozie și de a rezista la creșterea de presiune care are loc simultan;

Scanned with OKEN Scanner

— de a rezista 0,5—2 ore (după caz) cu flacără stabilă pe o parte, fără ca să se producă o străpungere de cealaltă parte;

— de a opri propagarea flăcării și a rezista la creșterea de presiune și în cazul detonațiilor.

Opritoarele de flăcări sînt clasificate arbitrar în mecanice (uscate și umede) și hidraulice.

7.3.4.1. **Opritoare de flăcări pentru protecție în caz de explozii.** Aceste armături au elementul de siguranță format dintr-o bandă gofrată din oțel inoxidabil sau de cupru, și înfășurat sub forma unui disc.

De asemenea, elementul de siguranță poate fi un strat din inele Raschig ceramice, de inox, din cupru, fontă sau bile ceramice, metalice, pietriș ș.a.

Grosimea elementului de siguranță (discul sau caseta) sau înălțimea stratului de umplutură se determină mai ales pe cale experimentală, de către constructor. La opritoarele cu casetă, aceasta are înălțimea de 25—80 mm, putîndu-se monta una, două sau chiar trei casete înseriate, cu un distanțier de aproximativ 10 mm diametru, între casete.

Elementul de siguranță format din umplutură are înălțimea de minimum 250 mm, funcție de natura și caracteristicile gazului, și poate ajunge pînă la 4 m (la turnurile de explozie tip Reppe). În cazuri speciale, pentru anumite amestecuri, de exemplu cu acetilenă, cu hidrogen ș.a., și folosesc și umpluturi stropite cu apă, care măresc siguranța în exploatare și scad înălțimea stratului la aproximativ jumătate față de elementul uscat.

Dimensiunile caracteristice ale umpluturilor, și anume înălțimea triunghiului respectiv latura patratului la casetele din bandă gofrată, diametrul inelelor, ale sferelor, ale pietricelelor, diametrul mediu al spumei metalice sau ochiurile împletiturilor metalice, corespunzătoare cu jumătate din diametrul de stingere calculat pentru fiecare amestec, se determină ca în subcap. 7.3.2.

Carcasa opritorului de flăcări se dimensionează pentru a rezista la presiunea maximă de explozie, dar nu mai mică de 10 bari (v. subcap. 7.3.2).

Capacele opritoarelor de flăcări de tip „b", de rezervor, se pot construi din același material cu carcasa, dar și din materiale combustibile (care nu lasă cenușă după ardere) sau cu șuruburi fuzibile, care la foc se topesc, o contragreutate ridicînd capacul pentru a permite să se vadă flacăra.

În fig. 7.30 este reprezentată o casetă din platbandă gofrată, în formă de triunghi, așa cum se vede din „lupa" unei porțiuni [24], iar în fig. 7.31 este reprezentat un opritor de flacără, pentru explozii cu gaz metan, destinat montajului pe conducte. Umplutura este formată din bile de sticlă, fixate între site din țesătură de sîrmă; pentru preluarea undei de explozie, au fost prevăzute aripi de întărire [2, 6, 7].

Scanned with OKEN Scanner

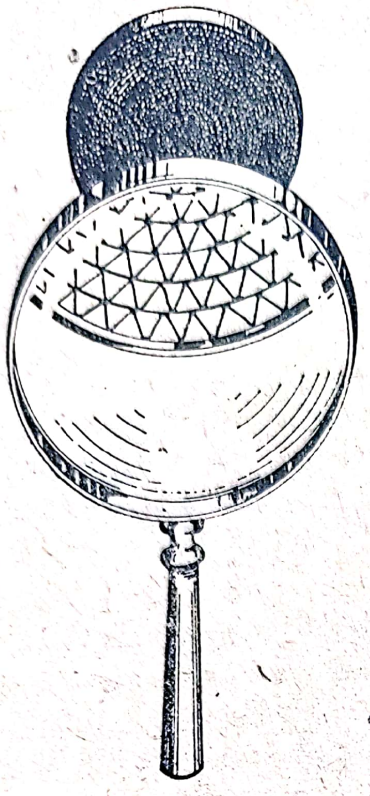


Fig. 7.30. Caseta din platbandă gofrată în triunghi.

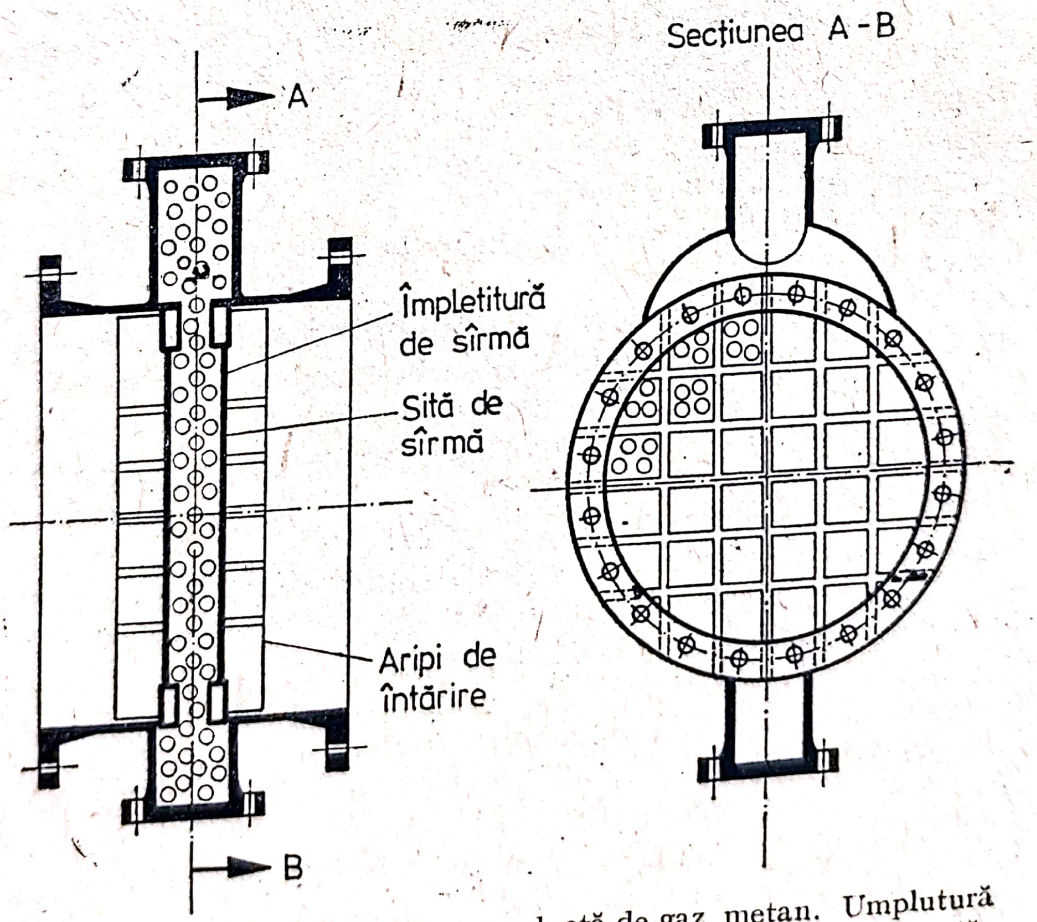
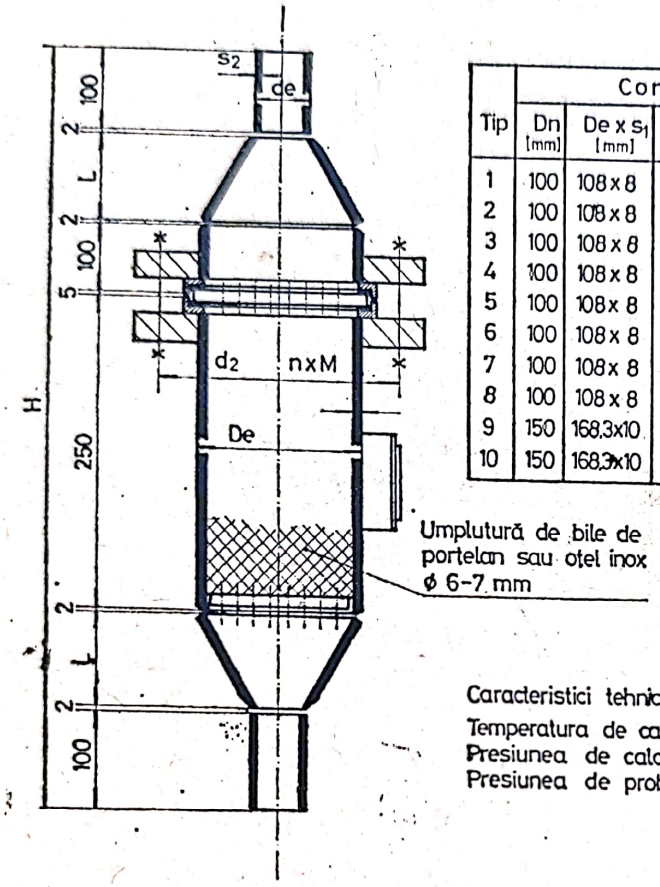


Fig. 7.31. Opritor de flacără pe conductă de gaz metan. Umplutură de bile de sticlă între site pe împletitură de sîrmă și aripi de întărire pentru a rezista la explozii. Grosimea stratului este de 60 mm cînd bilele au $\varnothing = 5$ mm și de 90 mm cînd bilele au $\varnothing = 6$ mm [7].

Scanned with OKEN Scanner

În fig. 7.32 se prezintă desenul unei serii de opritoare de flacără cu umplutură din bile ceramice sau de oțel pentru montaj pe aerisiri.



Tip	Corp						Legături		Material
	Dn [mm]	De x s_1 [mm]	d_2 [mm]	nxM	L [mm]	H [mm]	dn [mm]	de x s_2 [mm]	
1	100	108 x 8	190	8xM20	67	697	15	21.3 x 3,2	W 1.4541
2	100	108 x 8	190	8xM20	67	697	15	21.3 x 3,2	W 1.4541
3	100	108 x 8	190	8xM20	60	683	25	30 x 4	W 1.4541
4	100	108 x 8	190	8xM20	60	683	25	30 x 4	W 1.4571
5	100	108 x 8	190	8xM20	48	659	40	44,5 x 4	W 1.4541
6	100	108 x 8	190	8xM20	48	659	40	44,5 x 4	W 1.4571
7	100	108 x 8	190	8xM20	36	635	50	57 x 4	W 1.4541
8	100	108 x 8	190	8xM20	36	635	50	57 x 4	W 1.4571
9	150	168,3x10	250	8xM24	61	685	80	88,9 x 6,3	W 1.4541
10	150	168,3x10	250	8xM24	61	685	80	88,9 x 6,3	W 1.4541

Caracteristici tehnice:
Temperatura de calcul..... 200 °C
Presiunea de calcul..... 25 bar
Presiunea de probă hidraulică.. 41 bar

Fig. 7.32. Serie de opritoare de flăcări pentru aerisiri.

7.3.4.2. Dispozitive de siguranță la detonații. Detonațiile produc o creștere foarte rapidă a presiunii, datorită undei de șoc care se propagă cu viteze de ordinul kilometrilor pe secundă. În general, dispozitivele de siguranță pe care le întîlnește (discuri de rupere, turnuri Reppe, opritoare de flacără) sînt de cele mai multe ori distruse total sau parțial, dar în multe cazuri ele opresc propagarea undei de șoc și mai ales incendiile sau exploziile secundare.

În principiu, aceste opritoare de flăcări se compun din două elemente: amortizorul de șoc și casetele (cel puțin 3 bucăți) opritoare de flăcări, așa cum se observă din fig. 7.33, *a* și *b* [7].

Unda de șoc pătrunde mai întîi în amortizor, și este apoi dirijată spre casete, flacăra în mod normal stingîndu-se. Dacă, datorită unor condiții nefavorabile, propagarea arderii nu este oprită, continuarea nu se mai face (după opritorul de detonație) de obicei prin detonație, ci prin explozii sau ardere normală. Din această cauză, montarea a două asemenea aparate în serie este recomandabilă.

Scanned with OKEN Scanner

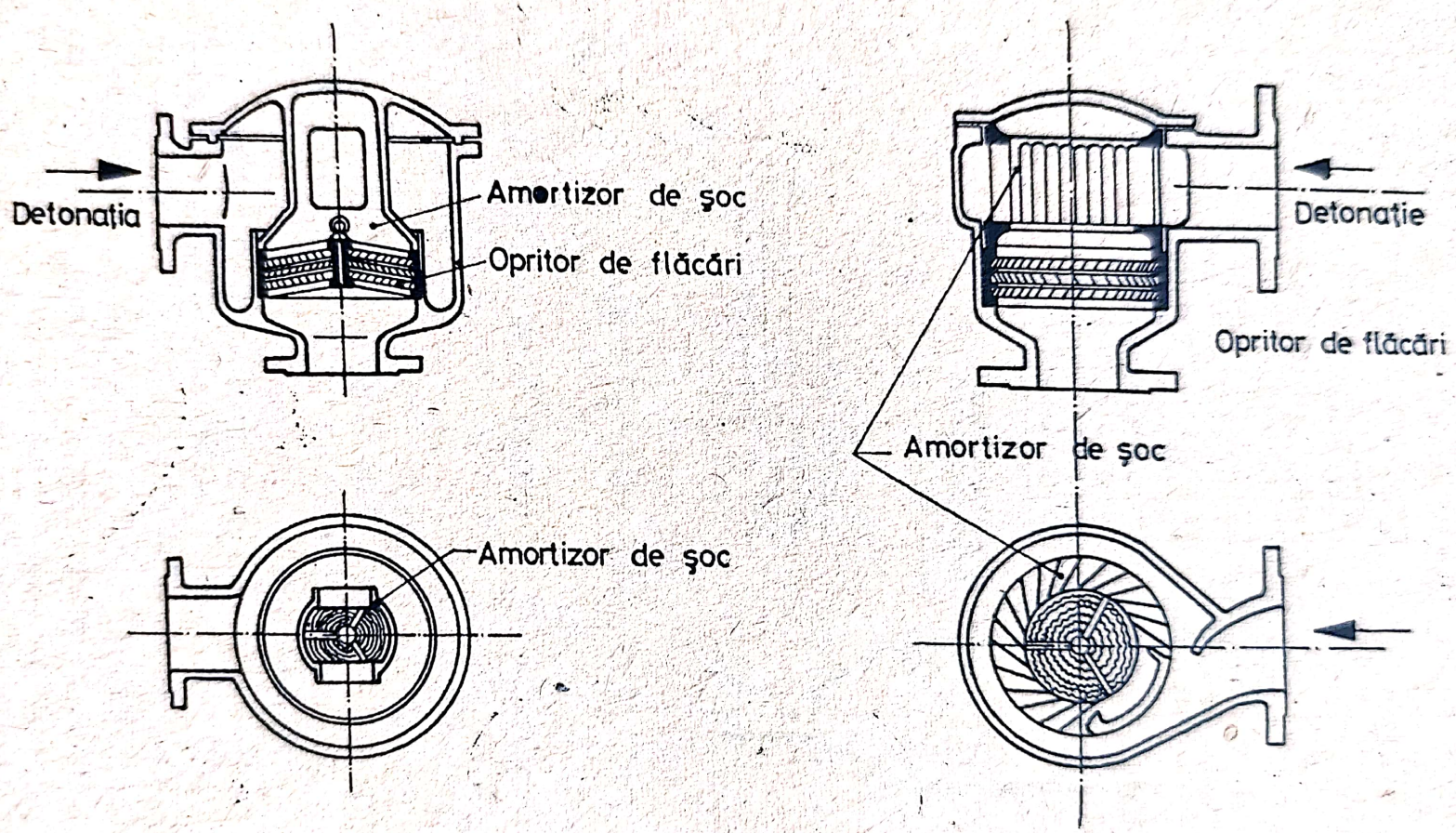


Fig. 7.33. Diverse tipuri de dispozitive de siguranță cu opritoare de flacără împotriva detonațiilor [7].

Scanned with OKEN Scanner

7.3.4.3. **Dispozitive de siguranță pentru facle.** Faclele au prevăzute o serie de dispozitive de siguranță pentru a împiedica întoarcerea flăcării spre sursele de purje (opritoare de flăcări) prevăzute uneori și cu dispozitive de stingere comandate automat, (v. cap. 6 — Subpresurizarea) precum și cu alte dispozitive speciale, cum sînt închiderile moleculare și închizătoarele hidraulice.

Închiderile moleculare sînt folosite ca dispozitive care previn întoarcerea flăcării în instalațiile de faclă mai ales după opriri, la aprinderea flăcării pilot etc. Ele se montează direct sub capul arzătorului propriu-zis al faclei. Funcționarea închiderilor moleculare constă în injectarea unui debit redus de gaz (azot, metan) în clopot (între șicane sau chiar în conducta de gaz a faclei), la faclele care ard gaze cu greutatea moleculară mai mică decît a aerului. Gazul curge continuu printr-un cilindru închis la partea superioară și deschis jos (fig. 7.34, *a*) din care amestecul iese lent. Presiune care apare în cilindru datorită gazului de închidere este mai mare decît presiunea aerului împiedicînd astfel pătrunderea lui în coșul de faclă, cînd nu există gaze care să se trimită la ardere. În felul acesta, nu se poate forma în coșul faclei un amestec aer-gaz, fiind exclusă o întoarcere a flăcării, respectiv o explozie. La reluarea curgerii gazelor spre a fi arse la faclă, nu mai este nevoie de o purje. De asemenea, în unele cazuri, bine justificate, se poate renunța chiar și la închizătorul hidraulic, mai ales cînd sursa de gaze de purje provine dintr-o singură instalație, și cînd greutatea moleculară a gazului este mai mare decît a aerului, în oricare ipoteză de purje. În fig. 7.34 sînt prezentate cele trei tipuri comune de închideri moleculare.

Închiderea moleculară cu clopot (*a*) are montat peste conducta de gaz de faclă un clopot, care lasă o secțiune de trecere a gazului între el și conducta principală de gaz (deci spre interior) ca și între clopot și pereții închiderii moleculare, cel puțin egală cu a conductei principale. Gazul de purje, mai ușor decît aerul, urmează același drum cu gazul principal care ajunge la faclă. Ca și închiderea moleculară cu șicane, de tip c, prezintă dezavantajul unor înfundări, din cauză că se pot aduna bucăți din zidăria și torcretul refractar al capului de faclă, producîndu-se obturări la trecerea gazului [29, 30].

Închiderea moleculară tip fluidic (*g*) înlătură dezavantajul de mai sus, mărește turbulența, îmbunătățește arderea și are o greutate considerabil mai mică a tipurilor a și c din fig. 7.34. O închidere moleculară de tipul fluidic (b) de 1200 mm diametru are o greutate de circa 250 kg pe cînd cele de tipul *a* sau *c* cîntăresc fiecare, la același diametru cel puțin 5 t.

Închiderea de tip fluidic este ușor de întreținut, dă o curgere specifică curentului de gaz de purje, împiedicînd intrarea aerului în coșul de falcă, așa cum se vede și din figură.

Scanned with OKEN Scanner

Oricare din aceste tipuri reprezintă însă o siguranță în exploatare și este obligatoriu montajul lor atunci cînd cel puțin unul din gazele de faclă (care ar putea fi purjat individual) are greutatea moleculară mai mică decît a aerului.

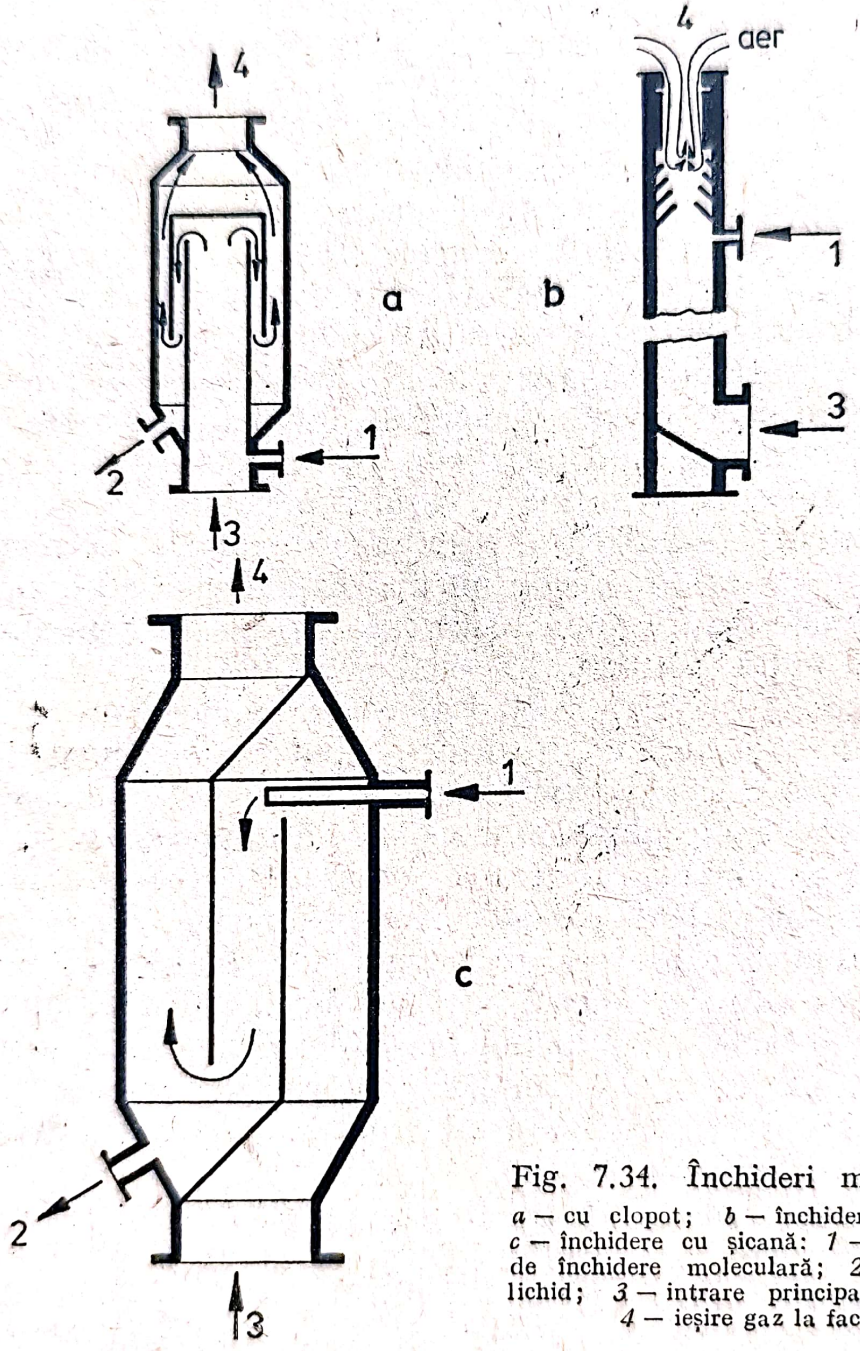


Fig. 7.34. Închideri moleculare: *a* — cu clopot; *b* — închidere fluidică; *c* — închidere cu șicană: *1* — intrare gaz de închidere moleculară; *2* — purje de lichid; *3* — intrare principală de gaz; *4* — ieșire gaz la faclă.

Pentru orientare la proiectarea închiderilor de tip *a*, se dau următoarele elemente constructive: diametrul conductei de faclă de 500 mm, diametrul clopotului de circa 850 mm iar al mantalei închiderii de circa 1100 mm. Înălțimea între flanșele închiderii de circa 5000 mm. Aceeași

Scanned with OKEN Scanner

închidere moleculară cu șicane, la diametrul de 500 mm, are diametrul exterior de 900 mm, și cîte 320 mm din perete pînă la prima șicană, din fiecare margine. Înălțimea totală este de circa 3500 mm.

7.3.4.4. **Închideri hidraulice.** Aceste dispozitive de siguranță se folosesc singure sau asociate cu opritoare de flăcări de tip uscat, de obicei cu casetă, și cu închideri moleculare. Închizătoarele hidraulice sînt montate aproape obligatoriu în piciorul faclelor înalte sau de sol sau la intrarea conductei de gaze în piciorul faclei sau a coșurilor de dispersie pentru gaze combustibile, precum și pe unele aerisiri cu purje de azot (a se vedea cap. 6, fig. 6.8) pe conductele de intrare, ieșire și pe coșurile de purje ale gazometrelor pentru gaze combustibile și în alte situații în care este nevoie de prevenirea propagării flăcării spre sistem prin pătrunderea aerului în sensul invers de curgere al gazelor combustibile, sau pentru oprirea exploziilor.

În principiu, închizătoarele hidraulice sînt ventile pentru presiune joasă, care permit trecerea gazului numai într-o singură direcție, așa cum se vede din figura schematică alăturată, fig. 7.35. Ele se construiesc ca vase cilindrice orizontale sau verticale, funcție de debitul de gaze [17, 7].

La proiectarea închiderilor hidraulice trebuie să se țină seama de o serie de factori de primă importanță și anume: antrenarea picăturilor de lichid de către gaz, raportul dintre secțiunea conductei de intrare și a închiderii hidraulice, adîncimea de imersare a conductei de barbotare, etc.

Înălțimea de imersare, h, este dependentă în primul rînd de presiunea din aval de închizător. Dacă raportul secțiunilor vasului de închidere hidraulică și al conductei de intrare este minimum 3, pentru a preveni oscilațiile mari de presiune, atunci h se calculează cu relația [17]:

$$h = \frac{144P}{\rho} \tag{7.13}$$

Secțiunea vasului de închidere hidraulică trebuie să fie egală cu a cercului de diametru $D = 2d$, în care d este diametrul conductei de intrare gaze combustibile. Deoarece s-a presupus că raportul secțiunilor să fie de minimum 3, atunci:

$$\frac{\pi}{4}(D^2 - d^2) \geqslant 3\frac{\pi}{4}d^2 \text{ respectiv: } D^2 \geqslant 4d^2 \text{ și } D \geqslant 2d \tag{7.14}$$

Pentru o bună separare a picăturilor cu diametrul mai mare de 150 microni, înălțimea H a închizătorului hidraulic se ia de cel puțin 2—3 ori diametrul D al închizătorului hidraulic. Oricum, funcție de debitul

Scanned with OKEN Scanner

de gaz, se consideră că viteza în spațiul de gaz, deasupra nivelului de lichid să nu depășească 1—2 m/s, în multe cazuri viteza nu trebuie să depășească 0,8—1,2 m/s.

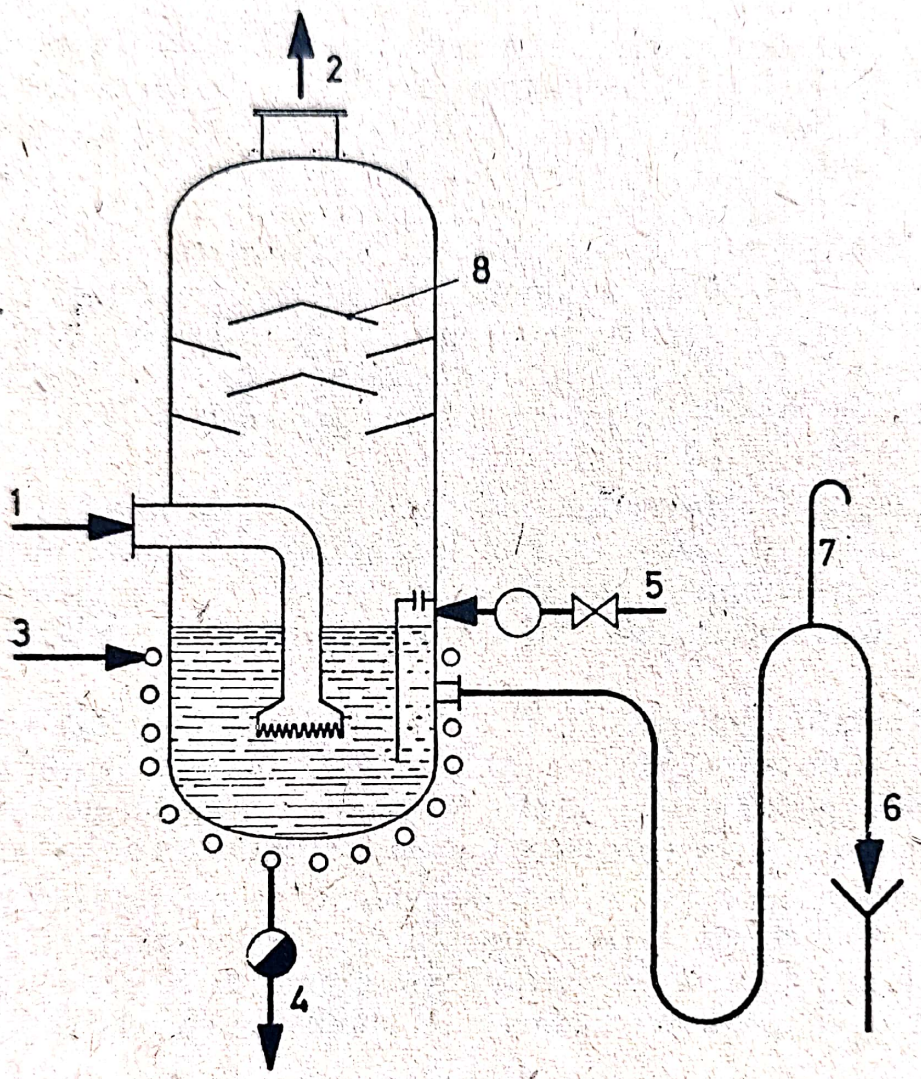


Fig. 7.35. Schița de principiu a unui închizător hidraulic:
1 — intrare gaze; *2* — ieșire gaze; *3*—abur de încălzire; *4* — ieșire condens; *5*—intrare apă pentru închidere hidraulică; *6*—sifon; *7*—aerisire; *8*—șicane pentru separare picături de lichid.

În cazul în care se presupune că în coșul de faclă sau de dispersie poate avea loc o explozie a amestecului, înălțimea de siguranță (de imersare) se poate determina și funcție de cantitatea de amestec combustibil sau de violența exploziei $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{max}$ sau de presiunea maximă de explozie [7] așa cum se vede din fig. 7.36.

Tipuri și detalii constructive ale închizătoarelor hidraulice. După forma și poziția rezervorului de lichid, există două tipuri principale de închizătoare hidraulice: verticale pentru debite mici și orizontale pentru

debite mari de gaze. În afara conductei de intrare — prevăzută după caz cu un anumit sistem de barbotare — de conducta de ieșire, separatoarele de picături alimentarea cu lichid și sifonul de evacuare, închizătoarele hidraulice sînt prevăzute cu pompă de golire sau alte sisteme adecvate, sticle de nivel, lanterne de observație și uneori discuri de rupere. De asemenea, se prevăd aparatele de măsură, control și alarmă pentru presiune, nivel de lichid, temperatură etc. În cele mai multe cazuri, o încălzire sau o răcire de gardă este absolut necesară.

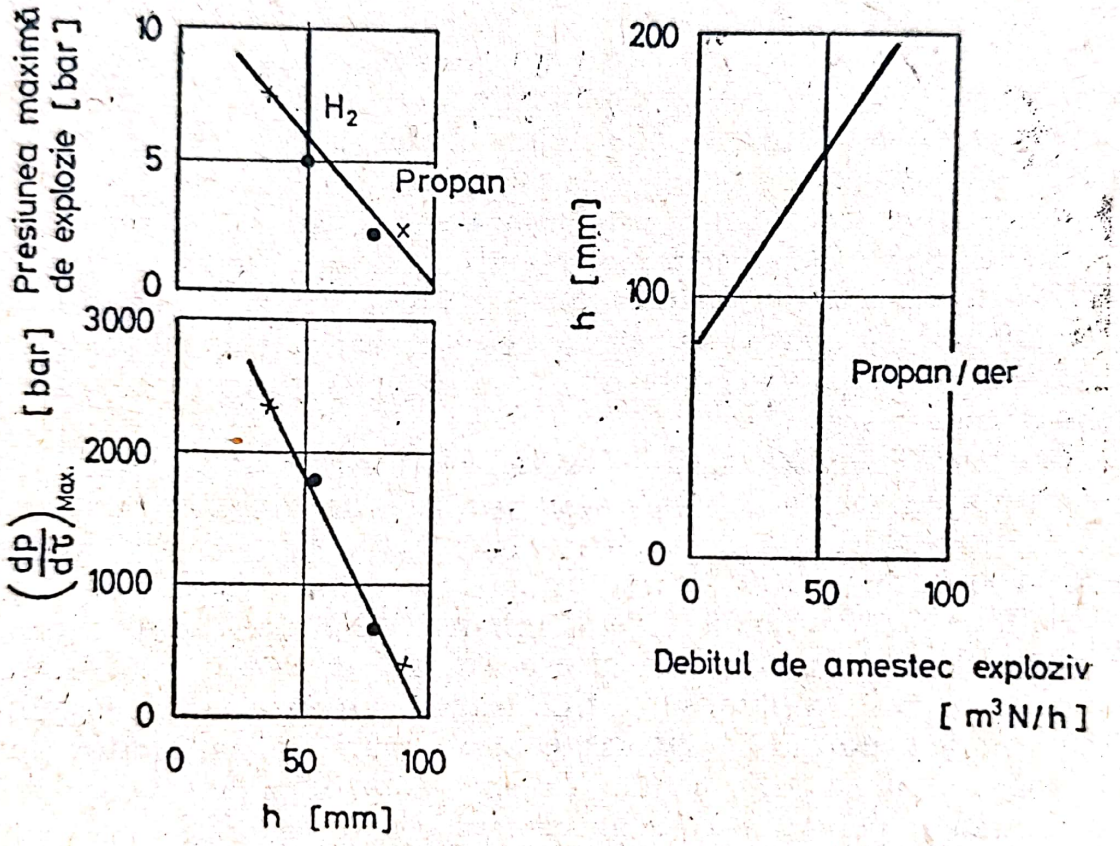


Fig. 7.36. Determinarea adîncimii de imersare a barbotorului închizătorului hidraulic, *h*, funcție de violența exploziei, de presiunea maximă de explozie sau de debitul de amestec exploziv.

În fig. 7.39 este prezentat un închizător hidraulic cu barbotor tip placă perforată și cu anexele necesare.

Închizătoarele hidraulice se mai prevăd, la proiectarea de detaliu și la execuția în atelier cu o serie de dispozitive, absolut necesare, și anume:

— dispozitive antivortex pe conductele de evacuare lichide;

— racord de ieșire lichid, care să nu permită ieșirea particulelor solide (rugină, zgură, de sudură etc.) care să înfunde conductele și ventilele. Printr-o golire de purje, specială, acestea trebuiesc evacuate periodic. Această golire trebuie să aibă diametrul de min. 50 mm și să permită

golirea completă a lichidelor înainte de deschiderea pentru revizie sau reparație.

— sisteme de încălzire interioare sau exterioare, după caz, atunci cînd se folosesc lichide care îngheață iarna sau gaze reci care pot îngheța lichidul;

— proiectarea rezervorului de lichid pentru o presiune minimă de 5 bari, chiar dacă lucrează la presiune scăzută. Pentru gazele cu pericol de descompunere (acetilenă de ex.) presiunea minimă rezultă din normele specifice fiecăruia.

— pentru a preveni șocurile mecanice din cauza barbotării gazelor, se proiectează barbotoare corespunzătoare debitului de gaz, adîncimii de imersare, fluctuațiilor de debit etc. În mai toate cazurile, barbotorul trebuie bine ancorat de pereții rezervorului;

— pentru a preveni formarea unui strat lichid din condensatul din gaze, se vor prevedea dispozitive de evacuare corespunzătoare și se va mări debitul apei de alimentare. Se pot folosi și sifoane de golire care preiau lichidul din partea în care se acumulează condensul din gaze (de sus sau de jos, după cum este mai ușor sau mai greu decît lichidul de închidere hidraulică).

Rezervorul închizătorului hidraulic, vertical sau orizontal, se dimensionează ținînd seama de înălțimea necesară lichidului de închidere și ca să existe o rezervă pentru menținerea închiderii (sub nivelul normal bineînțeles) de cel puțin 30 minute de la primirea alarmei de întrerupere a alimentării cu lichid. Cele 30 minute trebuie să asigure închiderea sub nivel, datorită pierderilor prin antrenare de picături și saturare a gazului cu vapori. În plus, se va ține seama ca diametrul rezervorului să îndeplinească condiția $D \geqslant 2d$ iar D se va mări corespunzător (la cele orizontale lungimea și D) pentru a respecta condiția de viteză a gazului (0,8—2 m/s) și pentru a avea loc pentru montarea unor șicane separatoare, țesătură din sîrmă sub formă de strat, eventual umplutură de inele etc.

Barbotorul sau partea conductei de intrare imersată în lichidul de închidere, are rolul de a forma bule de gaz cu diametrul cît mai mic, pentru a nu produce șocuri (vibrații) ale ansamblului închizătorului hidraulic, și a realiza o pierdere de presiune cît mai mică gazului, pe cît posibil egală cu înălțimea stratului de lichid în care se imersează înmulțită cu densitatea lichidului (a amestecului de bule de gaz și lichid, care este mai mică decît a lichidului și de care în general nu se ține seama la proiectare).

Pentru realizarea acestor funcțiuni, barbotoarele se construiesc ca în fig. 7.37 după caz, funcție mai ales de debitul de gaz. Pentru a micșora treptat viteza gazului din conductă, se fac uneori evazări ale barbotorului, înainte de intrarea în fantele de barbotare. Alegerea unui dintre

Scanned with OKEN Scanner

tipuri se face în ordinea *a* — *d*, funcție de debitul de gaz și de experiența proiectantului.

Intrarea conductei de barbotare în rezervor se face de obicei lateral (pentru a micșora viteza gazului în rezervor) iar ieșirea pe la partea superioară.

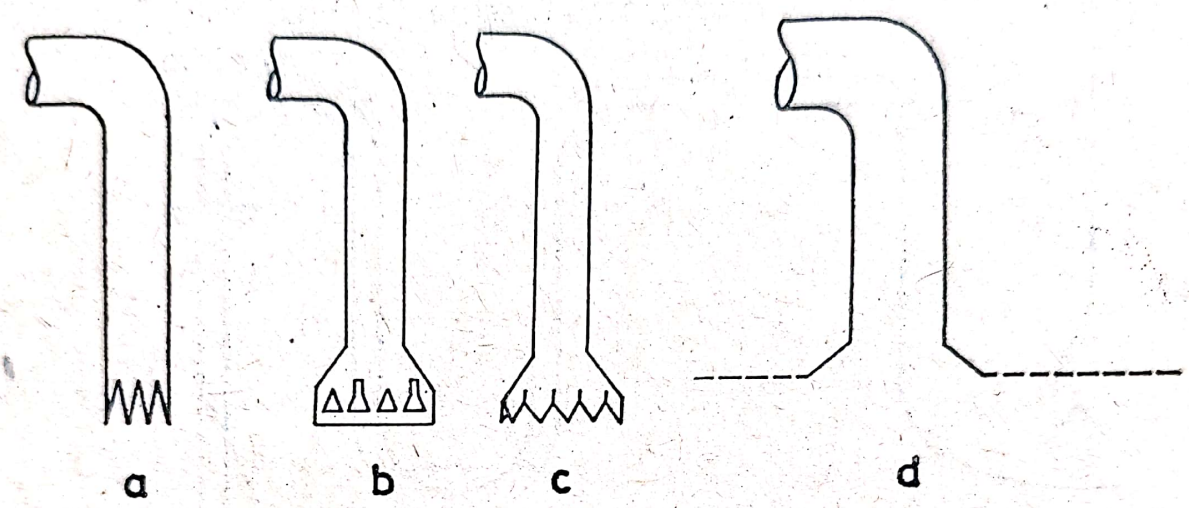


Fig. 7.37. Diverse tipuri de barbotoare:
a — conductă cu fante la capătul din lichid; *b* și *c* — conducte cu diametrul mărit și diverse tipuri de fante; *d* — conducta cu diametrul mărit și sita pentru barbotare.

Alimentarea și evacuarea lichidului de închidere hidraulică. În general, alimentarea cu lichidul de închidere se face puțin deasupra nivelului maxim, iar evacuarea pe cît posibil de pe linia de nivel constant de lichid, pentru a nu înfunda sifonul cu impuritățile mecanice care se depun în blazul rezervorului. O serie de măsuri sînt necesare la proiectarea de detaliu a alimentării și evacuării lichidului de închidere.

— cel mai obișnuit lichid de închidere hidraulică este apa. Ea are însă și o serie de neajunsuri (unele gaze sînt solubile în apă, apoi sub 0°C apa înghețată, ș.a.) și este uneori înlocuită cu alte lichide ieftine care nu au aceste neajunsuri în cazuri speciale, ca de exemplu produse petroliere grele, saramură, apă cu glicoli ș.a.;

— pentru a evita inundarea închiderii hidraulice, pe lîngă automatizarea menținerii nivelului, se mai ia diametrul conductei de ieșire cel puțin dublu celui de alimentare;

— este necesar ca evacuarea lichidului și deci și alimentarea să fie minime, pentru a-l economisi, pentru a evita tratarea unei cantități mari la epurarea chimico-biologică și pentru a evita poluarea mediului cu gazele absorbite, care apoi se desorb în canalizare și în instalațiile de epurare;

— pentru controlul curgerii se pot monta pe conductele de alimentare-golire senzori de curgere, lanterne de observație, etc.;

Scanned with OKEN Scanner

— pentru a evita saturarea cu gaze a lichidului de alimentare, se fac unele artificii, alimentarea făcîndu-se în sifonul de evacuare sau într-o pungă de lîngă sifonul de evacuare, așa cum se observă din fig. 7.38.

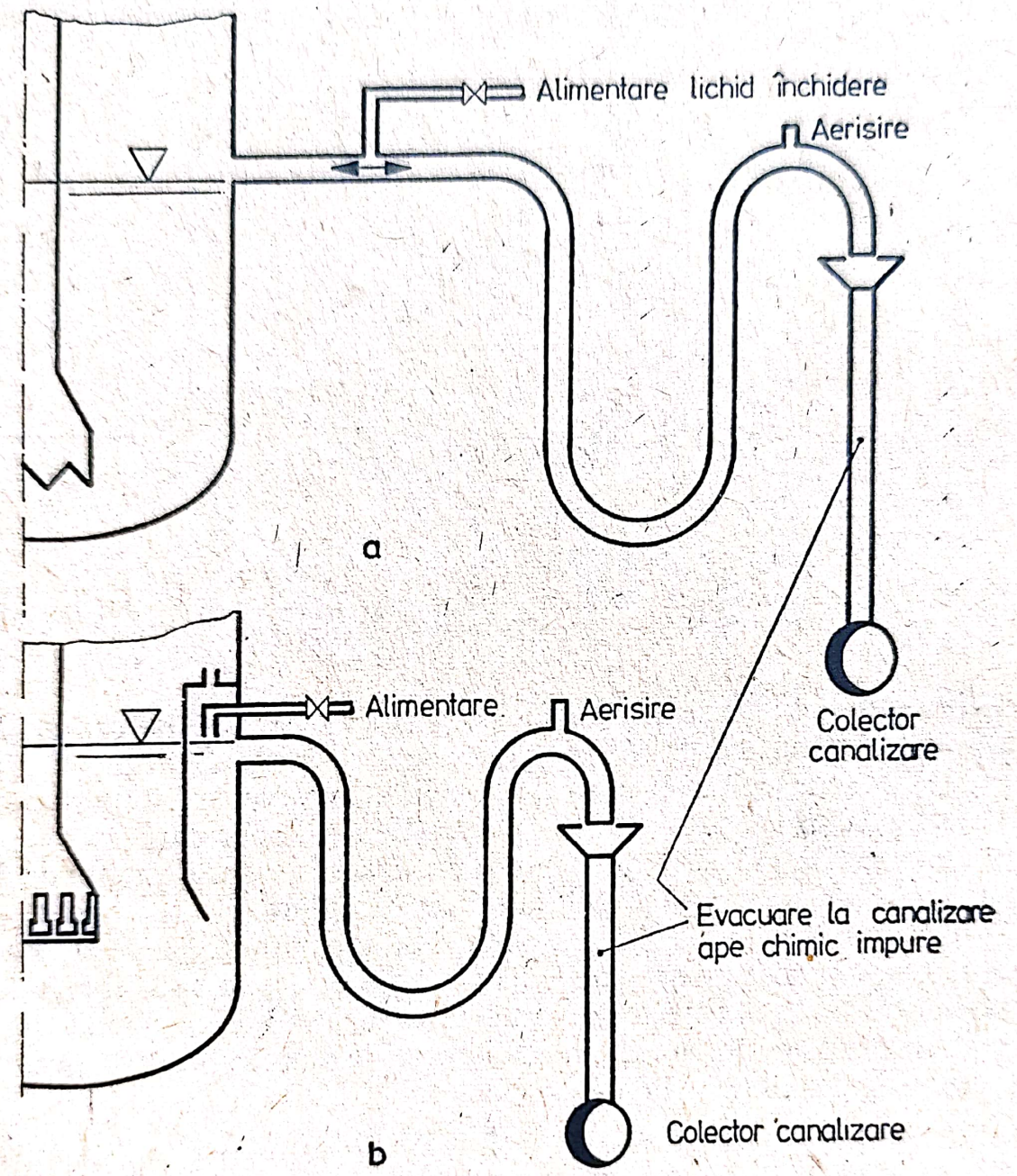


Fig. 7.38. Sisteme de alimentare — evacuare cu lichidul de închidere pentru a evita saturarea lui cu gaze:
a — alimentare chiar în sifon; *b* — alimentare într-un compartiment comun cu evacuarea;

Protecția împotriva înghețului se face dacă lichidul folosit la închiderea hidraulică are punctul de congelare mai mare de — 30°C. În aceste cazuri, închizătoarele se izolează, se înfășoară cu serpentină de încălzire cu apa caldă/abur după caz sau — dacă și gazul care trece prin închizător este rece — se imersează și elemente de încălzire în lichid.

Scanned with OKEN Scanner

În fig. 7.39 este dată schița unui închizător hidraulic pentru debite de gaze — hidrocarburi — de circa 250 000 m³/h (la debite catastrofale cu o durată de cîteva minute) orizontal, cu 2 ieșiri.

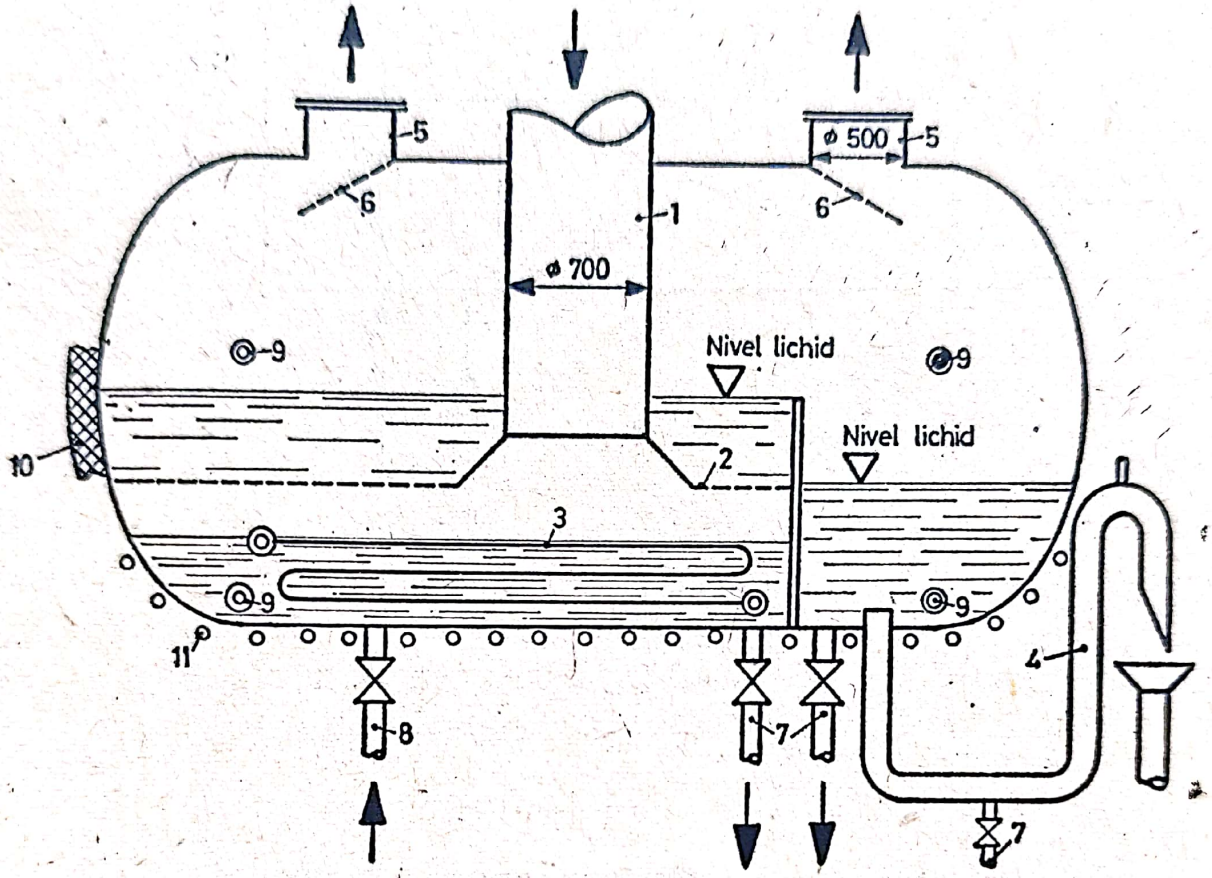


Fig. 7.39. Închizător hidraulic orizontal cu barbotor din tablă cu găuri, pentru debite mari de gaz. Diametrul ~ 3 m, lungimea ~ 7 m:

1 — racord intrare gaze; *2* — tablă perforată pentru barbotare; *3* — element de încălzire interioară; *4* — sifon golire; *5* — racorduri ieșire gaze; *6* — separator de picături; *7* — goliri; *8* — intrare apă alimentare; *9* — racorduri sticlă nivel; *10* — izolație termică; *11* — serpentină exterioară pentru încălzire.

Pentru cazuri speciale, cînd înălțimea de imersare în lichid, *h*, este mică sau se cere o pierdere de presiune neînsemnată, de ordinul milimetrilor coloană de apă, se folosesc alte tipuri de închideri hidraulice, cu dublă trecere și pompă de recirculare, așa cum se vede din fig. 7.40. Pe lîngă avantajele menționate, acest tip de închizător are și avantajul unor pulsații foarte mici și al unei comportări bune în caz de explozie în conducta de ieșire [29].

7.3.4.5. **Opritoare pentru flăcări de descompunere detonativă.** Se folosesc în instalațiile care produc sau folosesc acetilena și sînt cunoscute în literatura de specialitate mai veche și sub denumirea de „turnuri Reppe".

Constructiv, ele se prezintă ca în fig. 7.41 sub forma unor coloane umplute cu inele Rasching sau Pall metalice. Intrarea și ieșirea se face

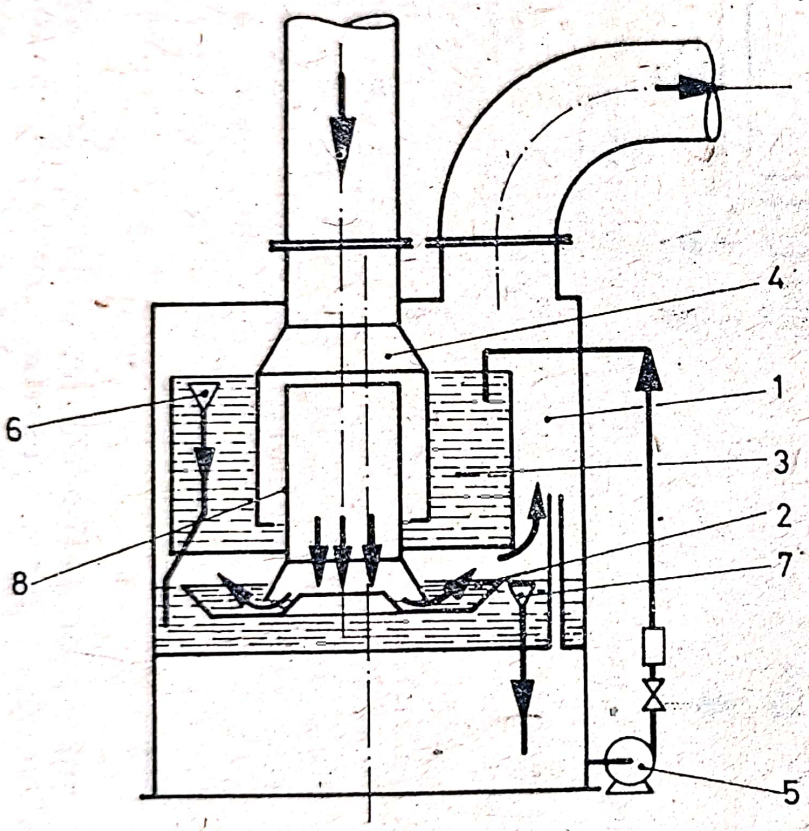


Fig. 7.40. Închizător hidraulic cu dublă trecere și pompă de recirculație:

1—rezervorul interior; *2*—închiderea hidraulică inferioară; *3*—închiderea hidraulică superioară; *4* — clopotul închiderii superioare; *5*— pompă de recirculație; *6, 7* — preaplinuri; *8* — barbotor.

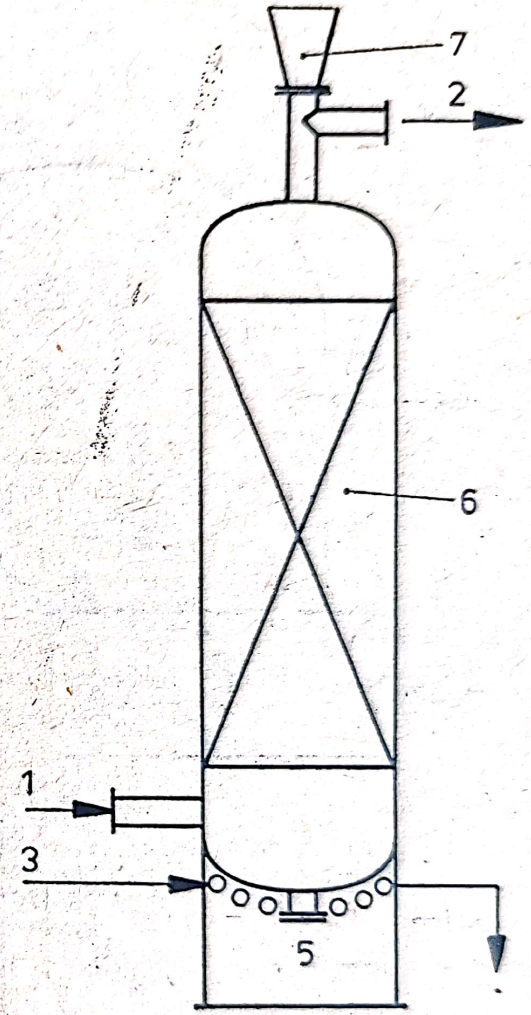


Fig. 7.41. Schița unui opritor de flăcări pentru descompunerea detonativă a acetilenei:

1, 2 — intrare—ieșire acetilenă; *3, 4* — intrare abur — ieșire condens; *5* — scurgere apă; *6* — umplutură de inele metalice (Rasching sau Pall); *7* — disc de rupere cu protecție.

Scanned with OKEN Scanner

la circa 1 m de turn perpendicular pe conducta de transport. Crucea formată are cele două extremități libere (celelalte două fiind conducta de aducțiune și conducta de intrare în turn) terminîndu-se cu discuri de rupere adecvate condițiilor de lucru.

Presiunea de calcul a corpului turnului trebuie să fie de cel puțin 12 ori presiunea de lucru din conductă, dar nu mai mică de 25 bari.

În turn se poate, după caz, stropi apă peste inele, în acest caz înălțimea stratului micșorîndu-se cu 25—30%. Înălțimea stratului de inele din turnuri, uscate sau umede, dependentă de dimensiunile inelelor și de presiunea de lucru, este dată în tabelul 7.7 [31, 32].

Opritoarele de flăcări pentru descompunerile detonative trebuie să oprească în mod sigur descompunerea detonativă a acetilenei indiferent din care parte provine iar corpul său să reziste la presiunea care ia naștere. Pentru a împiedica scurgerea în continuare a acetilenei după explozie, opritoarele de flăcări se cuplează în serie, de o parte și de alta, uneori, cu închizătoare de curgere sau ventile rapide.

Diametrul opritorului de flăcări se calculează, luînd — funcție de dimensiunile inelelor de umplutură, viteza fictivă de 0,8—1,2 m/s.

Tabelul 7.7

Înălțimea stratului de umplutură din turnurile contra descompunerilor detonative ale acetilenei folosită la prelucrare chimică [31]

Suprapresiunea, în bari	Dimensiunile inelelor Rasching sau Pall metalice; diametru × lungime	Înălțimea minimă corespunzătoare, în m	
		uscat	umed
pînă la 0,2	10 × 10	1,5	1,0
	15 × 15	2,0	1,5
	25 × 25	5,0	4,0
>0,2 pînă la 0,4	10 × 10	1,5	1,0
	15 × 15	2,5	2,0
	25 × 25	7,0	5,0
>0,4 pînă la 0,7	10 × 10	1,5	1,0
	15 × 15	3,5	2,5
>0,7 pînă la 1,0	10 × 10	2,0	1,0
	15 × 15	4,5	3,0
>1,0 pînă la 1,5	10 × 10	2,5	2,0
	15 × 15	— nepermisă	5,0

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. **Maisey, R. H.,** Chemical Process Hazards, 7t. International Symposium, I. Chem. E. Symp. Series No 58, 1980, p. 171.
2. **Bartknecht, W.** Unterdruckung von Gas und Staub-Explosionen in Druckbehaltern (1975).
3. * * * Die Schutzmassnahme Explosionsunterdrückung (Prospectul Firmei „Total").
4. **Bartknecht, W.** *Ablauf von Gas — und Staubexplosionen und deren Bekämpfung,* Sichere Arbeit (Österreich) Jahrgang 127, 1974, Nr. 1.
5. **British Patent.** 1948, 643, 188. Improvements relating to Means of the Suppresion of Explosions und the Prevention of Extinction of Fires.
6. **Bartknecht, W.** The Course of Gas and Dust Explosions and their Control (1975).
7. **Bartknecht, W.** *Explosionen, Ablauf und Schutzmassnahmen,* Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
8. **Bartknecht, W.** Explosionablauf und Bekämpfungmassnahmen bei Staub und Gasexplosionen in Behälter und Rohren Chemie Jng. Techn. 47 Jahrg. 1975, Nr. 6, p. 236—241.
9. **Cutler & Parker Peterson.** Fenwal Report PSR-441. May 1972.
10. **Singh, J.** Sizing vents for gas explosions, Chemical Engineering, Sept. 1979 p. 103—109.
11. **Palmer, N. K.** Relief venting of dust explosions. Chem. Eng. Progress, vol. 70, No 4. April 1974, p. 57—61.
12. **Rust, A,** Earl. Explosion venting for low-pressure equipment. Chemical Engineering. Nov. 5, 1979, p. 102—110.
13. **Maisey, R. H.** Gaseous and Dust Explosion Venting. Part 1 și 2. Chem. and Process Engng. Oct 1965 p. 527—535 și Dec. 1965 p. 662—672.
14. **Scholl, E. W., Fischer, P., Donat, C.** Vorbeugende und Konstruktive Schutzmassbahmen gegen Gas und Stanbexplosionen. Chem. Ing. Tech. 51 (1979) Nr. 1, p. 8—14.
15. Mukerji, Asu. How to size relief valves. Chem. Engineering, June, 2, 1980, p. 79—86.
16. V. D. I. — Komission Rheinhaltung der Luft. Vorträge zum Kolloquium „Druckentastung von Gas und Staubexplosionen. Dusseldorf, den 5 luni 1975, VDI — Haus. (vol. 1 și 2).
17. * * * A.P.I. RP 521. Guide for pressure relief depressuring systems Sept. 1979.
18. * * * B. S. 2915. Specification for Bursting discs and Bursting disc assemblies. Dec. 1974, British Standards Institution, 2 Park Street, London.
19. * * * VDI: Richtlinie 3673. Druckentlastung von Staubexplosionen.
20. * * * Bursting disc under security. Processing, December 1980, p. 15.
21. * * * Normă tehnică de ramură. Membrane de siguranță. Condiții generale, prescripții de calcul, tipizare. Elaborată de IITPIC în 1980.
22. **Lohmann, Fr.** Berstscheiben. Chemie Ing. Techn. 29 Jahrg., Heft 1, (1957).
23. **Charles, H., Vervalin,** *Fire Protection Manual for Hydrocarbon Processing Plants,* Second Edition, Gulf Publishing Co., Book Division, Houston-Texas (1973).
24. * * * Chemical Process, Hazards VII. I. Chem Symposium Series No 58 (ISBN 0 85295 120.5).
25. **Glikin, M. A., Bitinţki, K. V., Kroşkina, O. G., Savitkaia, M. L.** Principiile de construcție ale opritoarelor de flăcări. Him. Prom. 1981, 44 (428).

Scanned with OKEN Scanner

26. AMAL FLAME Arrestors. Amal, Holdford Road, Witton, Birmingham, B67ES, England.
27. * * * R.T.M. 6—28—006—76. Normă internă URSS. Opritoare de flăcări.
28. * * * B. S. 4683. Part. 2. The construction and Testing of Flameproof, Enclosures of Electrical Apparatus, B.S.I. London, 1971.
29. * * * Prematechnik. Prospectul firmei Prematehnik, Frankfurt A. M. Rathenauplatz 2—8. W. Germany.
30. John, F. Straitz, Carlos, A. Grimaldi. FIRST BRAZILIAN PETROLEUM CONGRESS. Brazil, Rio de Janeiro, Nov. 5—10, 1978.
31. * * * Gliederung der Technischen Regeln für Acetylenanlagen und Calciumcarbidanlogen. TRAC 207, 10 Aug 1977, pg. 3—4.
32. * * * Ministerul Industriei Chimice. Normativ pentru proiectarea din punct de vedere al prevenirii incendiilor și exploziilor a instalațiilor care produc sau utilizează acetilenă.

Scanned with OKEN Scanner

8.

Proprietățile gazelor, vaporilor, ceților și pulberilor combustibile

O serie de proprietăți fizice ale substanțelor combustibile au o strînsă legătură cu caracteristicile lor de ardere. În capitolele 1—3 s-a văzut că un amestec combustibil poate întreține o ardere normală, explozie sau detonație numai dacă s-a făcut o amestecare omogenă a combustibilului cu aerul, sau cu oxigenul, după caz. Aceasta nu este însă singura condiție. Între starea combustibilului și temperatură, presiune volumul în care se află, precum și între procesele de curgere și de difuziune există anumite relații care influențează reacțiile de ardere cu oxidantul.

Toate acestea se completează cu proprietățile fizice ale substanței, ca și cu raportul dintre gaze și vaporii din aer, pentru determinarea amestecului de gaz explozibil.

În cele ce urmează, se vor prezenta proprietățile gazelor și pulberilor combustibile, modul în care acestea influențează reacția chimică, și se vor completa o serie de tabele din capitolele precedente, cu date utile pentru cercetarea unor evenimente din industrie sau pentru proiectarea dispozitivelor de siguranță și prevenirea exploziilor.

*

Unele proprietăți se determină direct, pe cale experimentală sau prin aparate automate, în mod continuu, ca de exemplu densitatea, vîscozitatea, indicele de refracție ș.a. Altele, mai greu de determinat experimental, de exemplu proprietățile termice (căldurile specifice, căldurile latente, coeficienții de conducție termică ș.a.) se stabilesc cu ajutorul corelațiilor, tabelelor sau graficelor.

O importanță deosebită pezintă metoda de corelare cu ajutorul substanțelor de referință, cu care se obțin relații sub forma unor linii

Scanned with OKEN Scanner

drepte ale căror pante sînt legate de raporturile proprietăților termodinamice corespunzătoare.

Corelațiile dintre proprietăți sînt de trei tipuri: empirice, semiempirice și teoretice [2, 6]. Valoarea unei metode de corelare depinde de exactitate, simplicitate și mai ales de tipul de date inițiale necesare. Cele mai folosite sînt relațiile semiempirice, care au la bază un concept teoretic dar cuprind și constante determinate experimental. Așa de exemplu, gazelor reale li se aplică în primă aproximație legile gazelor ideale, în care se introduce factorul de corelație, z, determinat empiric plecînd de la teorema stărilor corespondente, și care teoretic este numai aproximativ exactă.

Proprietățile substanțelor sînt determinate de tipul atomilor care intră în compoziția lor și este posibil calculul unor proprietăți ca funcții aditive ale valorilor atribuite atomilor, introducîndu-se corecții care țin seama și de structura moleculară. Deoarece calculul unor proprietăți în acest mod nu este decît în mică măsură realizat, stabilirea unei proprietăți fizice este legată mai ales de cunoașterea altor proprietăți fizice.

Diagrame, nomograme și curbe de proprietăți. Cele mai multe grafice de corelare sînt trasate în coordonate rectangulare, folosind scări cu diviziuni uniforme. Uneori se aleg funcții corespunzătoare variabilelor, astfel încît corelația să devină o linie dreaptă. În această situație sînt de exemplu corelația presiune de vapori — temperatură sau viscozitate — temperatură.

Funcțiile $y = ax^n$, în care n este întreg sau fracționar, pozitiv sau negativ, sînt reprezentate în grafice logaritmice prin linii drepte, iar funcțiile exponențiale de tipul $y = ab^x$ sînt reprezentate în grafice semilogaritmice prin linii drepte.

Relațiile de forma $x = yz$ se rezolvă cu nomograme formate din două paralele și una în diagonală.

Funcțiile de forma:

$$F = f_1(xy) + f_2(z) + f_3(u) \ldots$$

se calculează cu un sistem de grafice construite într-o anumită succesiune, formînd o diagramă multiplă, de tipul celor pentru calculul suprafețelor de depresurizare, funcție de volumul recipientului, presiune și K_P sau K_G din fig. 7.19—7.21.

Caracterizarea unor substanțe combustibile se poate face pe baza diverselor tipuri de curbe: de proprietăți medii, de proprietăți instantanee, curbe de corelare a diverselor proprietăți, curbe de izoproprietăți etc.

Toate aceste moduri condensate de exprimare ale unor proprietăți fizice sînt evident superioare tabelelor, folosite în mod uzual, deoarece ele ocupă spațiu relativ mic și se pot obține un număr mare de date comparativ cu tabelele, fără a recurge la interpolări.

Scanned with OKEN Scanner

8.1. DENSITATEA GAZELOR ȘI VAPORILOR

În datele de literatură se găsesc tabele privind greutatea specifică a gazelor sau a vaporilor, care reprezintă greutatea unității de volum (g/l, kg/m^3) sau densitatea în raport cu aerul, (densitatea aerului egală cu 1).

8.1.1. Variația densității cu temperatura și presiunea

Densitatea gazelor ideale este dată de relația:

$$\rho = M\frac{P}{RT} \tag{8.1}$$

în care M este masa moleculară, P și T — presiunea și temperatura, R — constanta universală a gazelor.

Pentru gazele reale, densitatea este dată de relația:

$$\rho = M\frac{P}{zRT} \tag{8.2}$$

în care z este factorul de compresibilitate.

Cu o precizie de pînă la 15%, z se poate determina cu ajutorul graficelor care se bazează pe teorema stărilor corespondente, sau cu o exactitate de pînă la 1% dacă se introduce un al treilea parametru, denumit factor acentric, ω.

Factorul acentric, ω, se poate calcula pentru hidrocarburi cu expresia:

$$\omega = -\lg P_r - 1{,}0 \tag{8.3}$$

în care P_r este presiunea redusă la $T_r = 0{,}7$.

8.1.2. Densitatea amestecurilor

Dacă se aplică relația (8.2) la un amestec de hidrocarburi cu apă, hidrogen, oxigen sau alte gaze, este recomandabil ca presiunea parțială a hidrocarburilor să se calculeze cu relația:

$$\pi = P \cdot y \tag{8.4}$$

în care π este presiunea parțială, P — presiunea totală și y fracția molară a hidrocarburilor din amestec.

Scanned with OKEN Scanner

Factorul acentric al amestecului, ω_m se calculează ca o medie molară, cu ajutorul expresiei:

$$\omega_m = \sum_{i=1}^{n} x_i \omega_i \tag{8.5}$$

în care ω_i este factorul acentric al componentului i, iar x_i fracția sa molară.

*

Este important de arătat că gazele și vaporii mai grei decît aerul pot rămîne vreme îndelungată în partea de jos a spațiului în care sînt dispersați, dacă nu există curenți sau agitare locală, convecție etc.

În tabelul 8.1 sînt cuprinse o serie de densități ale unor gaze și vapori, determinate experimental (cele cu asterisc) sau claculate prin metodele de mai înainte [1, 2].

Tabelul 8.1

Densitățile unor gaze și vapori la 273 K și 1 bar abs. [7,1] Aerul = 1

Nr. crt.	Substanța	Densitatea	Nr. crt.	Substanța	Densitatea
1	Hidrogen	0,069*	19	Butadienă	2,067*
2	Metan	0,054*	20	Acetonă	2,070
3	Amoniac	0,597*	21	Izobutan	2,480
4	Acetilenă	0,906*	22	Propanol	2,550
5	Acid cianhidric	0,930	23	Pentan	2,770
6	Monoxid de carbon	0,967*	24	Dietileter	2,97
7	Etilenă	0,975*	25	Benzen	3,18
8	Etan	1,049*	26	Hexan	2,490
9	Propilenă	1,481*	27	Toluen	1,105
10	Propan	1,562*	28	Clor	1,531
11	Butan	2,091*	29	Oxigen	2,266
12	Metanol	1,11	30	Bioxid de carbon	0,138
13	Hidrogen sulfurat	1,190*	31	Bioxid de sulf	1,376
14	Metilamină	1,080*	32	Heliu	3,450
15	Dimetilamină	1,521*	33	Argon	3,860
16	Alcool etilic	1,590	34	Heptan	11,100
17	Etilen oxid		35	Octan	
18	Clorură de metil		36	Tetraetilplumb	

* Determinate experimental

Scanned with OKEN Scanner

8.2. DIFUZIUNEA

Amestecarea gazelor se face prin difuziune și prin curgere. Difuziunea se produce din cauza diferenței de concentrație iar curgerea din cauza diferenței de presiune. Difuziunea poate să producă o diferență de presiune, care la rîndul ei conduce la curgere.

În spațiile închise din industrie (rezervoare atmosferice cu lichide volatile, hale industriale ș.a.) se produce difuziunea vaporilor sau a gazelor, conducînd la amestecuri care se omogenizează în timp determinat, funcție de substanța în cauză, și care pot atinge concentrații explozive cu aerul. De exemplu, într-o atmosferă liniștită, vaporii de benzen ating concentrația explozivă la 3 m, deasupra lichidului, după circa 45 ore.

În tabelul 8.2 sînt dați coeficienții de difuziune ai unor gaze și vapori ($D_{1,2}$, la 273 K și 1 bar abs) în cm^2/s sau în m^2/h. Pentru a trece la alte temperaturi și presiuni se folosește relația [7]:

$$D = D_0 \frac{P_0}{P} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}. \qquad (8.6)$$

Tabelul 8.2

Coeficienții de difuziune ai gazelor și vaporilor în aer la 273 K și 1 bar abs. [7.3]

Nr. crt.	Substanța	D_0, $m^2/s \times 10^6$	D_0, m^3/h	Obs.
1	Acid clorhidric	13,0	0,0467	
2	Alcool etilic	10,2	0,0367	
3	Alcool metilic	13,3	0,0478	
4	Amoniac	17,0	0,0612	
5	Anhidridă sulfurică	9,4	0,034	
6	Acid formic	15,0	0,054	la 20°C
7	Azot	13,2	0,0475	
8	Alcool amilic	6,8	0,0244	la 20°C
9	Acetilenă	22,0	0,0792	la 20°C
10	Apă (vapori)	21,9	0,079	
11	Benzen	7,7	0,0277	
12	Bioxid de carbon	13,8	0,0497	
13	Bioxid de sulf	10,3	0,037	
14	Dietileter	9,0	0,0324	la 20°C
15	Eter etilic	7,8	0,028	
16	Hidrogen	61,1	0,22	
17	*n*-Hexanol, 1	5,8	0,0208	la 20°C
18	*n*-Octan	5,8	0,0208	la 20°C
19	Oxigen	17,8	0,064	
20	Sulfură de carbon	8,9	0,0321	
21	*p*-Xilen	6,5	0,0234	la 20°C

Scanned with OKEN Scanner

8.3. GAZE ȘI VAPORI

Pentru lichidele combustibile (în general pentru lichide) poate fi trasată o curbă a presiunii de vapori funcție de temperatură. Fiecărei temperaturi a unui lichid îi corespunde o presiune de saturație, care crește cu ridicarea temperaturii, curba presiunii de vapori terminîndu-se cu temperatura critică care are corespunzător și o presiune critică. Peste aceste valori critice, specifice fiecărei substanțe în fază lichidă, coexistența lichidului cu vaporii nu mai este posiblă.

Raportul dintre căldura molară de vaporizare, L_v la punctul normal de fierbere și temperatura absolută normală T_v, în K de fierbere este constant, (constanta Trouton), $L_v/T_v = \text{const.}$

Relația Clapeyron — Clausius corelează căldura latentă de vaporizare cu presiunea de vapori.

Temperaturile de fierbere la presiunea atmosferică, căldura latentă de vaporizare, L_v (în kcal/kg și kcal/mol), constanta Trouton și parametrii critici sînt dați în tabelul 8.3 pentru unele substanțe combustibile.

Tabelul 8.3

Temperatura de fierbere, căldura latentă de vaporizare, L_v și datele critice ale unor substanțe (temperatura și presiunea critică T_c, P_c) [1, 8]

Nr. crt.	Substanța	Temperatura de fierbere, °C	L_v, kcal/kg	L_v, kcal/mol	Constanta Trouton, cal/mol K	T_c, °C,	P_c, bar
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Azot	— 195,8	47,6		17,3		
2	Oxigen	— 183	51,0		18,2		
3	Acetonă	56,1	125,3	7,28	22,1	296	47,5
4	Alcool etilic	78,3	204	9,40	27,1	243,1	65,2
5	Bromură de etil	38,4	59,9	6,53	21,0		
6	Clorură de etil	12,3	91,3	5,89	20,6	187,2	53,7
7	Amoniac	— 33,4	327,1	55,70	23,2	132,4	115,2
8	Benzen	80,2	94,3	7,36	20,8	288,5	49,3
9	Butadienă, 1,3	— 4,6	99,4	5,38	20,0		
10	*n*-Butan	— 0,5	92,1	5,35	19,6	153	37,2
11	*i*-Butan	— 11,7	87,6	5,09	19,5	134	38,2

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 8.3 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8
12	Acid cianhidric	25,7	223,1	6,02	20,1	183,5	51,7
13	Propan	— 45	107,0	—	20,7	95,6	44,4
14	Ciclopropan	— 32,9	113,9	4,80	20,0		
15	Dimetileter	— 24,8	111,6	5,14	20,7		
16	Metan	— 159,0	138,0	2,26	19,8	— 82,5	47,3
17	Metanol	64,7	262,8	8,41	24,9		
18	Clorură de metil	— 23,8	102,3	5,17	20,7		
19	Alcool *n*-propilic	97,2	164,0	9,86	26,6	263,7	51,6
20	Sulfură de carbon	— 61,4	131,9	4,50	21,2	273	78,5
21	Tricloretilenă	85,7	57,3	7,53	21,0	—	—
22	Cloroform	61,0	59,0	—	21,4	—	—
23	Alcool izopropilic	97,0	135,4	—	25,9	—	—
24	*n*-Pentan	36,0	85,0	—	19,8	197,2	34,1
25	*n*-Hexan	69,0	79,3		20,0	234,8	30,5
26	*n*-Heptan	98,0	76,3		20,6	266,8	27,7
27	Toluen	111,0	86,8		20,8		
28	*n*-Octan	126,0	71,0		20,3		

În normele de trafic rutier sau pe calea ferată, sînt denumite gaze, acele substanțe care la temperatura și presiunea ambiantă se prezintă sub formă gazoasă.

După normele de transport pe calea ferată, RID-78, sînt denumite substanțe gazoase, acelea care au temperatura critică de 50°C sau mai mică, sau cele care la 50°C au o presiune de vapori de peste 3 bari. Acestea sînt substanțele cu punctul de fierbere de 17°C sau mai mic, reglementate prin codul ISCIR C27—80.

Prin „gaze lichefiate" se înțeleg substanțele care au temperatura critică egală sau mai mare de — 10°C.

Substanțele cu temperatura critică sub —10°C sînt gaze lichefiate puternic răcite, reglementate de același cod C 27—80, ca argonul, azotul, bioxidul de carbon, heliul, oxigenul, etilena, etanul hidrogenul ș.a.

În industrie se lucrează cu amestecuri de lichide, a căror presiune de vapori este suma presiunilor de vapori ale substanțelor pure care le compun, cu condiția ca să nu fie solubile între ele. Pentru acest din urmă caz, cantitatea de gaz solubil într-un lichid urmează legea proporționalității directe a concentrației gazului dizolvat cu presiunea.

Solubilitatea unor gaze în diverși solvenți este dată în tabelul 8.4, în condiții normale (20°C și 1 bar abs).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 8.4

Solubilitatea unor gaze combustibile în diverși solvenți organici și apă, la presiunea parțială de 1 bar și 20°C (dacă nu se indică altă temperatură în paranteză) [1]

Solventul	Metanol	Alcool etilic	Benzen	Acetonă	Tetraclorură de carbon	Clorbenzen	Apă
Gazul	Nml/gaz solubil în 1000 ml solvent						
Etan	1870 (22,5°C)	2160 (22°C)	4060	3160	5330	3490	47,2
Etilenă	—	—	3350	3590	3650	2810	12,2
Acetilenă	—	—	4850	22800	2 890	3540	1030
Monoxid de carbon	170	180	160	200	200	140	23,2
Metan	410 (22,1°C)	430 (22,2°C)	530	575	680	450	33,1
Hidrogen sulfurat	—	—	14610	—	10050	12860	2582
Hidrogen	80	80	65	65	75 (20,9°C)	55 (21,2°C)	18,2

8.4. VOLATILIZAREA

Evaporarea lichidelor în aer, fără adaos de căldură (pentru încălzire), se numește volatilizare. Fără îndoială că presiunea parțială a vaporilor, este la volatilizare mai mică decît presiunea de saturație la temperatura corespunzătoare.

Răcirea micșorează viteza de volatilizare iar aportul de căldură din mediul ambiant o activează. În final se ajunge la un echilibru, cînd căldura primită din exterior este egală cu cea pierdută prin evaporare. O răcire puternică are loc atunci cînd se lucrează cu lichide foarte volatile, ca de exemplu dietileterul și care din cauza umidității din aer poate produce o brumă pe vasul în care se găsește.

Indicele de volatilizare se determină prin comparație cu cel al unui lichid etalon, și anume cu dietileterul. Se picură 0,5 cm^3 pe o hîrtie de filtru standard și se determină durata pînă cînd se volatilizează. Se împarte la timpul necesar pentru volatilizarea completă. Se repetă operația cu lichidul etalon, dietileterul, la care se raportează. În tabelul 8.5 este dat indicele de volatilizare al unor lichide, raportat la dietileter = 1, pentru unele substanțe organice combustibile [1].

Indicele de volatilizare reprezintă din punctul de vedere al siguranței tehnice un punct limită, al intervalului de timp pînă la care se formează pe suprafața lichidului combustibil un amestec exploziv cu aerul.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 8.5

Indicele de volatilizare al unor lichide combustibile, raportate la indicele dietileterului = 1

Nr. crt.	Substanța	Indicele de volatilizare	Nr. crt.	Substanța	Indicele de volatilizare
1	Sulfură de carbon	1,8	13	Metanol	6,3
2	Clorură de metil	1,8	14	Metiletilcetonă	6,3
3	Acetonă	2,1	15	Dioxan	7,3
4	Acetat de metil	2,2	16	*n*-Decan	7,5
5	Acetat de etil	2,9	17	Alcool etilic	8,3
6	Benzen	3,0	18	Alcool *n*-propilic	11,1
7	Benzină ușoară	3,5	19	Acetat de butil	11,8
8	Tricloretilenă	3,8	20	Monoclorbenzen	12,5
9	Clorură de etil	4,1	21	Acetat de izoamil	13,0
10	Acetat de izopropil	4,2	22	*o*-Xilen	13,5
11	Acetat de *n*-propil	6,1	23	Butanol	33,0
12	Toluen	6,1	24	Decalină	94,0

Se mai poate determina pierderea de lichid dintr-un vas cu suprafața de 75 cm^2, într-un anumit interval de timp. Apoi se calculează pierderea de lichid raportată la 1 m^2 suprafață de volatilizare și 1 minut. Se găsesc pentru eter și metanol la 12,5°C, 54,5 respectiv 21,7 g/m^2 min, iar pentru metanol la 16,3°C 8,8 $g/m^2 \cdot min$.

O importanță aparte are greutatea și căldura specifică a vasului în care se face volatilizarea, și temperatura. De exemplu, la 25°C pe 1 m^2 suprafață și 1 minut se volatilizează 77 g acetonă, suficientă pentru a forma 2 m^3 de amestec exploziv (limită inferioară 38 g/m^3).

8.5. INDICELE DE SCHIMB DE AER

Spațiile de lucru, hale industriale, laboratoare, magazii, ateliere, au un permanent schimb de aer, datorat mai ales diferențelor de temperatură și neetanșeităților de la uși, ferestre, pereți, etc., care lasă aerul din exterior să pătrundă în locul celui din interior, formînd un schimb natural de aer.

Acest schimb de aer din interior cu cel exterior încăperilor de lucru, ajută uneori să evacueze gazele și vaporii dintr-o încăpere, și să evite formarea amestecurilor explozive.

În unele cazuri de mișcare ideală a aerului din interior către exterior și completarea sa cu aer din exterior, din cauza diferenței de presiune, se poate calcula concentrația momentană a unui gaz străin în

Scanned with OKEN Scanner

aerul din hala industrială, cu ajutorul indicelui de schimb de aer. Indicele de aer, I_a, indică de cîte ori s-a împrospătat într-o oră aerul dintr-o încăpere, cu volumul, V, în care pătrund Fm^3N/h gaz străin (scăpat dintr-o țeavă de gaz, din neetanșeitatea conductelor etc.)

După timpul, τ, concentrația c_F în mediul de lucru, va fi [1]:

$$c_{F(\tau)} = \frac{F}{V \cdot I_a}(1 - e^{-I_a\tau}) \tag{8.7}$$

După un timp destul de lung, $(\tau \to \infty)$ concentrația gazului străin raportată la aerul proaspăt care intră în spațiul de lucru:

$$c_{F(\tau\to\infty)} = \frac{F}{V \cdot I_a} \tag{8.8}$$

Dacă I_a pentru care se găsesc experimental valori de 0,5—2, nu ar fi suficient pentru evitarea formării amestecurilor explozive, mai ales cînd debitul gazului străin este mare, se scurge la mărirea sa cu ajutorul unor dispozitive și metode speciale de ventilație naturală sau la ventilație forțată, cînd I_a are valori de la 5—20.

8.6. DEPENDENȚA DINTRE CONCENTRAȚIE ȘI CAPABILITATEA EXPLOZIVĂ

Amestecurile de gaze sau vapori explozivi cu aerul pot exploda numai în anumite condiții de temperatură, presiune, energie de aprindere și mai ales concentrație. În capitolele 1—3 au fost arătate aceste dependențe de concentrație și capabilitatea de ardere, explozie sau detonație a amestecurilor combustibil-oxidant, ținînd seama și de ceilalți factori. Din această cauză, în cele ce urmează se vor rezuma numai acești factori, urmînd să se insiste asupra celorlalte proprietăți, ca de exemplu, punctul de inflamabilitate, căldura de ardere, densitatea, coeficientul de difuziune ș.a.

Limitele de aprindere. Toate substanțele combustibile sub formă gazoasă au un domeniu de aprindere, între limita inferioară de inflamabilitate, în care aerul este în exces și limita superioară, în care gazul este în exces. Și lichidele combustibile în anumite condiții de temperatură degajă vapori a căror concentrație în aer poate depăși limita inferioară de inflamabilitate.

Limitele de aprindere sînt dependente de o serie de factori, și anume: de energia de aprindere, de temperatura amestecului, de presiunea amestecului, de diluanții din amestec (azot, vapori de apă, inhibitori, inerte

Scanned with OKEN Scanner

ș.a.) de dimensiunile picăturilor de ceață, de influența materialului aparatului în care se face determinarea ș.a.

Punctul de inflamabilitate. Produsele lichide combustibile, pure sau în amestec, pot degaja vapori la temperatura ambiantă sau la încălzire, formînd împreună cu aerul înconjurător un amestec exploziv. Temperatura la care se produce explozia, determinată în anumite condiții bine precizată, poartă numele de punct de inflamabilitate, (STAS 32—56). Punctul de inflamabilitate dă indicații în ceea ce privește pericolul de explozie și incendiu.

Temperatura la suprafața lichidului este cea care arată dacă s-a atins limita de aprindere. Punctul de intersecție dintre curba presiunii de vapori și limita inferioară de aprindere (dată ca presiunea parțială a vaporilor de substanță combustibilă în amestec) dă punctul inferior de explozie. La temperaturi inferioare acestui punct, presiunea parțială a vaporilor în amestec, dă o concentrație sub limita de explozie. Peste temperatura punctului inferior de explozie, pînă la limita superioară de explozie, respectiv pînă la punctul superior de explozie (intersecția curbei presiunii de vapori cu limita superioară de aprindere) nu se mai formează amestecuri explozive, dacă spațiul de vapori este în stare saturată, așa cum se poate vedea și din fig. 8.1.

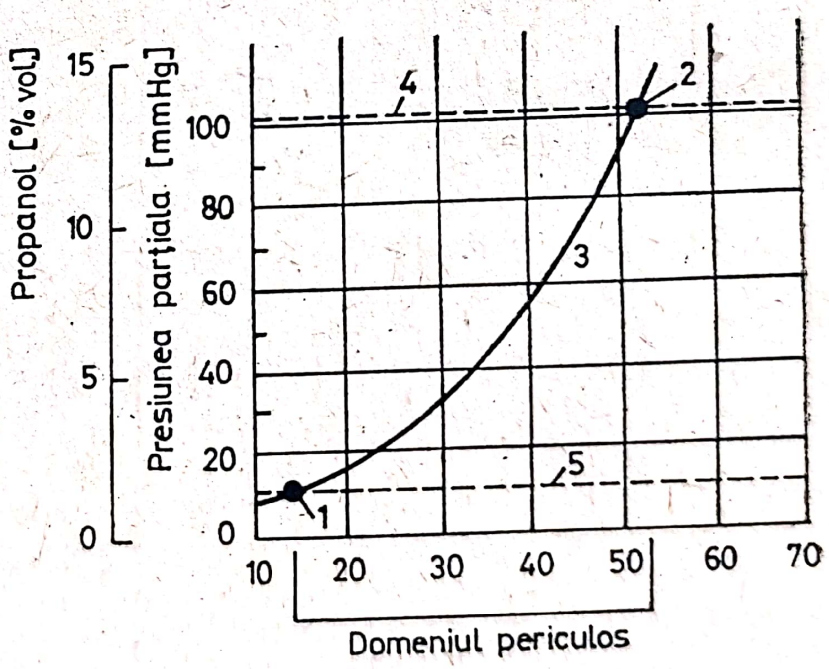


Fig. 8.1. Punctele de explozie ale propanolului:
1 — punctul de explozie inferior; *2* — punctul de explozie superior; *3* — curba presiunii de vapori; *4* — limita superioară de aprindere; *5* — limita inferioară de aprindere [1].

Temperatura de inflamabilitate, T_i poate fi calculată cu următoarea relație [2]:

$$T_i = 0{,}64\, T_m - 62 \qquad (8.9)$$

în care T_m (ca și T_i, în °C) este temperatura medie între punctele de la 0 la 10% distilate pe curba de distilare.

Scanned with OKEN Scanner

Punctul de inflamabilitate al unui amestec format din două produse combustibile, poate fi determinat și cu ajutorul figurii 8.2 [2].

Ca regulă, punctul de inflamabilitate se găsește puțin deasupra punctului de explozie. La substanțele cu punct de inflamabilitate foarte ridicat, se produc uneori descompuneri prin cracare, care pot da produse sub formă de vapori sau lichide ușoare.

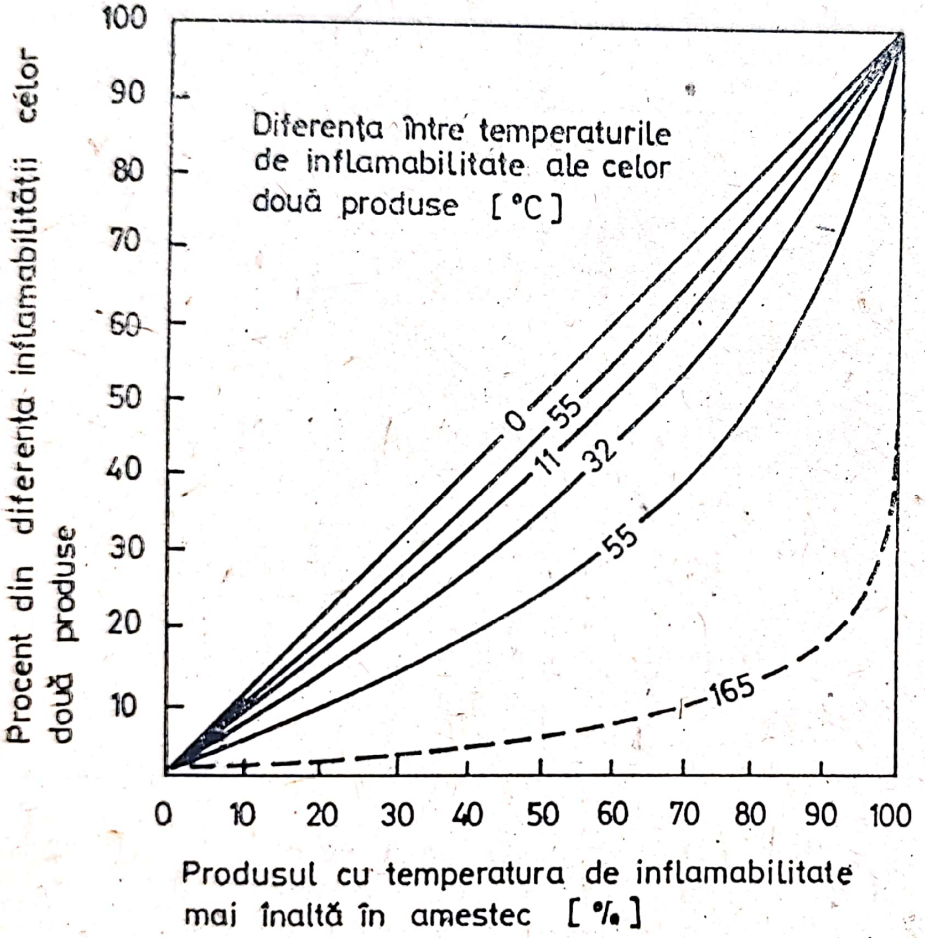


Fig. 8.2. Determinarea punctului de inflamabilitate al unui amestec [2].

Punctul de inflamabilitate are o importanță specifică în clasificarea lichidelor combustibile din punctul de vedere al pericolelor și siguranței în exploatare, la depozitare, transport și transvazare; normele din diverse țări le clasifică după temperatura de inflamabilitate în grupe de produse, (A, B etc. clasa de pericol I, II ș.a.).

Funcție de grupele în care se încadrează, se normează distanțele dintre construcții, instalații, depozite, drumuri, căi ferate, locuințe etc.

În tabelul 8.6 este dat punctul de inflamabilitate al celor mai importante lichide tehnice combustibile, în ordine crescătoare [1, 2].

De o importanță aparte este „punctul de ardere" care reprezintă temperatura la care un lichid, după ce s-au aprins vapori, întreține arderea, datorită evaporării ulterioare. Acest punct de ardere se află deasupra punctului de inflamabilitate. Pentru siguranța tehnică, se consideră

Scanned with OKEN Scanner

însă totdeauna punctul de inflamabilitate ca cifră care trebuie luată în considerare la proiectarea instalațiilor, depozitelor etc.

Tabelul 8.6

Punctul de inflamabilitate al unor lichide combustibile

Nr. crt.	Combustibilul	Punct de inflamabilitate °C	Nr. crt.	Combustibilul	Punct de inflamabilitate °C
1	Acetaldehida	<-20	19	Alcool izopropilic	12
2	Eter etilic	<-20	20	Clorură de etil	13
3	Formiat de metil	<-20	21	Acetat de izobutil	18
4	Hidrogen sulfurat	<-20	22	Alcool alilic	21
5	Acetonă	-19	23	Acetat de butil	22
6	Ciclohexan	-18	24	Acetat de izoamil	25
7	i-Octan	-12	25	*m* și *p*-Xilen	25
8	Benzen	-11	26	Stiren	32
9	Acetat de vinil	-8	27	Dietilenglicol	35
10	Acrilonitril	-5	28	Metilglicol	39
11	Acetat de etil	-4	29	Etilenglicol	40
12	*n*-Heptan	-4	30	Acid acetic	40
13	Metilciclohexan	-4	31	Alcool izoamilic primar	43
14	Toluen	6	32	Ciclohexanonă	43
15	Dioxan 1,4	11	33	Anhidridă acetică	49
16	Alcool metilic	11	34	Etilen glicol acetat	51
17	Alcool etilic	12	35	Etilenclorhidrină	55
18	Propionat de etil	12			

Determinarea punctului de inflamabilitate în laborator are un caracter convențional, din cauza condițiilor de efectuare și a tipurilor de aparate utilizate. Principial există două tipuri de aparate, cu creuzet închis și cu creuzet deschis.

Aparatul Abel-Pensky, cu creuzet închis, se folosește pentru produsele cu punct de inflamabilitate sub 50°C iar aparatul Pensky-Martens cu creuzet închis se folosește pentru determinarea la temperaturi ce depășesc 50°C.

8.7. TEMPERATURA DE APRINDERE

Așa cum s-a arătat în capitolele anterioare, temperatura de aprindere nu este o constantă, ci o mărime complexă a cărei valoare se schimbă funcție de condițiile exterioare. Încercările de a determina cea mai scă-

Scanned with OKEN Scanner

zută temperatură de aprindere pentru un amestec combustibil au numai valoare orientativă, pentru anumite condiții experimentale.

Între condițiile exterioare, pe lîngă compoziția, temperatura și presiunea amestecului, se enumeră influența sursei de aprindere (cu corpuri calde, în vase cu pereți calzi, compresie adiabatică, catalitică, cu scînteie electrică, prin explozie cu capse detonante, cu flacără directă ș.a.) ca și timpul de inducție, impuritățile din amestec ș.a.

Pentru cercetarea temperaturii minime de aprindere, trebuie să se țină seama de o serie de factori importanți pentru fiecare combustibil și anume:

— raportul combustibil — oxidant;
— dispozitivele și metodele de aprindere;
— starea de mișcare sau liniștită a amestecului în momentul aprinderii;
— forma suprafeței corpului cald cu care se face aprinderea;
— mărimea vasului în care se face aprinderea;
— materialul din care este confecționat vasul în care se face aprinderea amestecului.

Ca și la lichide, unde clasificarea din punctul de vedere al seçurității tehnice se face pe baza temperaturii de inflamabilitate, la gaze se face după temperatura minimă de aprindere.

8.8. FACTORII CARE DETERMINĂ VIOLENȚA EXPLOZIEI

Violența exploziei este dată de viteza de creștere a presiunii în spațiul în care se produce. Între proprietățile substanțelor care determină violența exploziei se enumeră: puterea calorică, temperatura flăcării și presiunea de explozie.

Puterea calorică. Reacția dintre un combustibil cu oxigenul, produce o energie care poate fi determinată cu ușurință. În cazul producerii unor explozii interesează mai ales puterea calorică inferioară, adică aceea care nu ține seama de căldura de condensare a vaporilor de apă formați.

Exprimarea puterii calorice se face în kcal sau kjouli pe Nm^3/kg sau kmol; diferența între valorile puterii calorice ale diverselor combustibili este cam de 1:10.

Temperatura flăcării. Temperatura flăcării fiecărui combustibil este dependentă de mai mulți factori, cei mai importanți fiind procentul de combustibil din amestec și gradul de disociere al produselor de reacție. În cap. 1 au fost date temperaturile flăcărilor unor combustibili cu aerul, oxigenul, clorul ș.a.

Scanned with OKEN Scanner

Presiunea de explozie. Presiunea de explozie depinde în primul rînd de numărul de moli formați în reacție dintr-un mol de combustibil, respectiv de creșterea de volum după reacție și în al doilea rînd de temperatura flăcării. Presiunea maximă de explozie a unor combustibili crește de 5—10 ori dacă oxidantul este aerul și de 10—20 ori dacă este oxigenul, față de presiunea inițială. Dacă explozia este de tip detonant, atunci se pot găsi impulsuri cu presiuni de pînă la 100 ori presiunea inițială.

8.9. RAPORTUL DINTRE COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI CONDIȚIILE TEHNICE DE SECURITATE INDUSTRIALĂ

Pericolul de explozie pe care un combustibil îl prezintă este strîns legat de compoziția sa chimică. Fără îndoială că nu este posibil ca după cunoașterea unor constante fizico-chimice ale unei substanțe combustibile să se determine măsurile care se pot lua pentru a preveni pericolul de explozie (cu excepția măsurilor generale).

Ușurința cu care o substanță combustibilă se distribuie în aerul dintr-o încăpere, probabilitatea ca prin difuziune să se formeze amestecuri din domeniul celor combustibile ș.a., sînt mărimi care determină împreună gradul de pericol al fiecărei substanțe.

Densitatea și coeficientul de difuziune. Aceste mărimi sînt într-o anumită relație, așa cum se vede din fig. 8.3 (între greutatea moleculară și densitate existînd o relație directă), și pot permite, după greutatea moleculară să se aprecieze viteza cu care pot difuza în aerul înconjurător.

Presiunea de vapori. Viteza cu care un lichid se amestecă cu aerul înconjurător depinde direct de presiunea sa de vapori și de căldura necesară evaporării. În literatură [1] se găsesc diagrame care indică — cu devieri acceptabile — dependența dintre punctul de fierbere și volatilitate.

Limitele de aprindere și punctul de inflamabilitate. Între punctul de inflamabilitate pe de o parte și puterea calorică inferioară pe de altă parte și limita inferioară de aprindere există relații directe, așa cum se vede din diagrama din fig. 8.4. Se găsesc relații între punctul de inflamabilitate și cele de condensare, într-un interval acceptabil tehnic, ca și relația dintre punctul de inflamabilitate și temperatura medie între punctele de la 0 la 10% distilate pe curba de distilare, prin reprezentarea grafică a ecuației (8.5) de la 8.6.2 [2].

Scanned with OKEN Scanner

Stabilitatea termică. Cîteva substanțe chimice, cum sînt dicianul, acetilenale (acetilena, vinil, metil, diacetilena ș.a.) sînt numai aparent stabile. Ele pot să se descompună exploziv, fără prezența oxidanților (dar pot și în prezența lor) eliberînd o mare cantitate de energie.

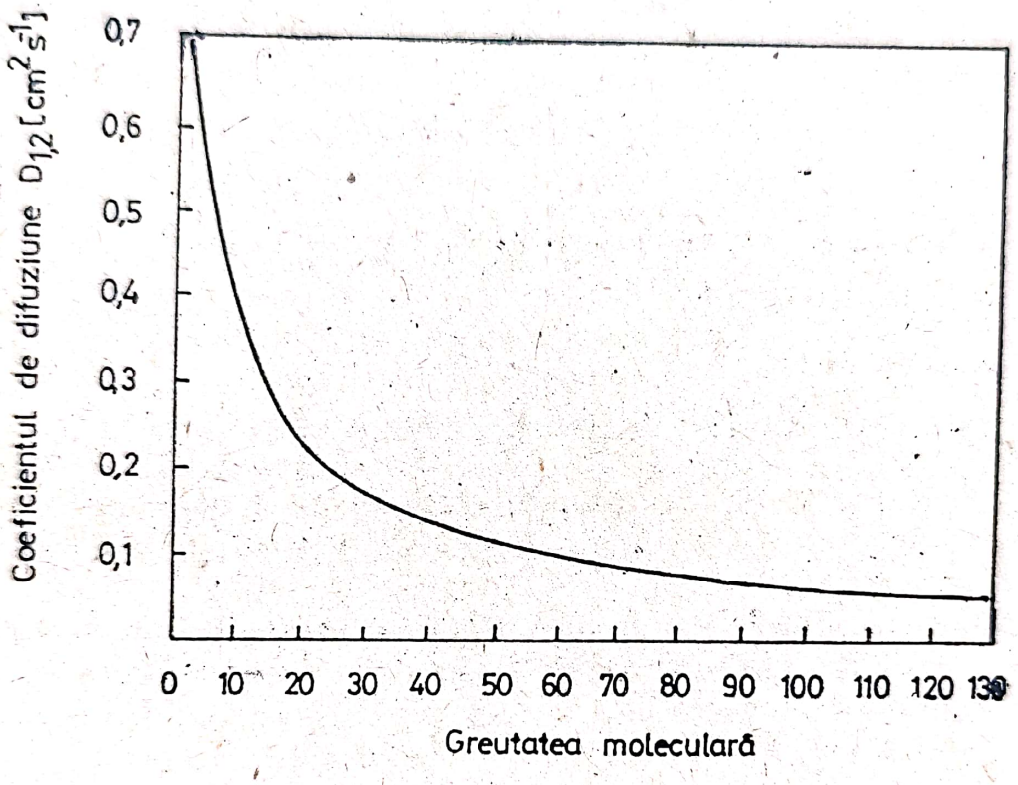


Fig. 8.3. Relația dintre coeficientul de difuziune $D_{1,2}$, față de aer, și greutatea moleculară [1].

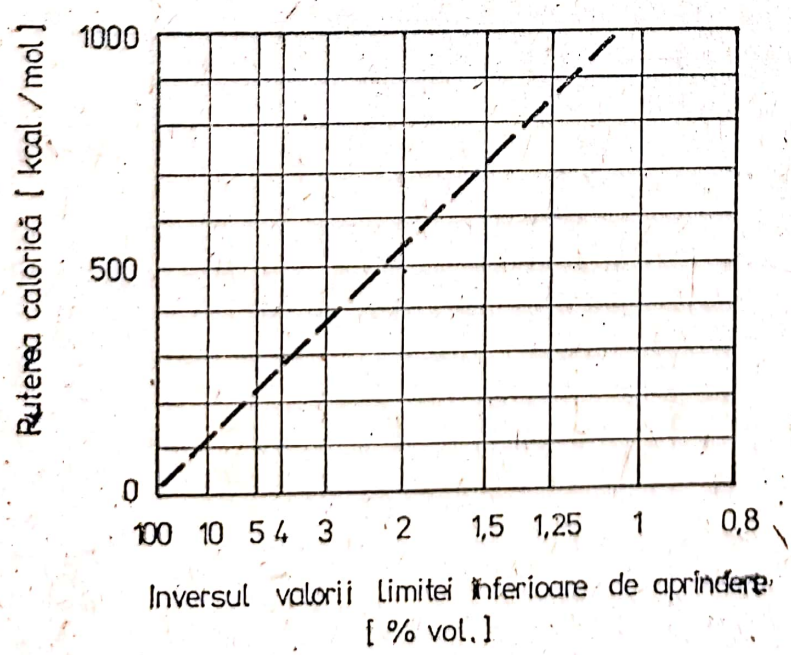
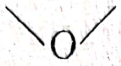


Fig. 8.4. Relația dintre limita inferioară de aprindere și puterea calorică [1].

Scanned with OKEN Scanner

Prin descompunere, polimerizare, disproporționare ș.a., trec într-o stare energetică inferioară.

Nu se cunosc în toate cazurile cauzele care conduc la amorsarea descompunerilor, de cele mai multe ori încălzirea, catalizatori și microimpurități, condiții de depozitare inadecvate etc., conduc la polimerizarea, descompuneri în elemente, izomerizări (de exemplu oxidul de etilenă trece în acetaldehidă: $CH_2—CH_2 \longrightarrow CH_3CHO - 23{,}1$ kcal.



8.10. PROPRIETĂȚILE PULBERILOR ȘI CEȚEI COMBUSTIBILE

Formarea suspensiilor de pulberi în aer se poate face în trei moduri: prin trecerea unui curent de aer peste sau printr-un strat de pulbere sau îndreptînd jetul asupra stratului de pulbere, dispersie mecanică sau agitarea pulberii în vas și dispersie mecanică în aer liniștit sau într-un curent de aer.

Dispersiile de pulberi au proprietăți dependente de proprietățile fizice ale substanței, de mărimea particulelor, de concentrația și de starea de agitare sub care se găsesc.

8.10.1. Proprietățile fizice ale pulberilor

Concentrația amestecurilor pulbere-aer. Concentrația amestecurilor se exprimă de obicei în g/Nm^3, mai rar în kg/Nm^3 sau în mg/Nl. Uneori se exprimă și în numărul de particule solide în unitataea de volum.

Fără îndoială că un asemenea amestec etrogen nu poate avea o concentrație constantă în timp și în spațiu, exprimarea de mai sus este o medie calculată, raportată la volumul în care se face amestecul.

Mișcarea pulberilor în gaze. Particulele de pulbere se mișcă în spațiul de gaz, creînd diferențe de concentrații în timp și spațiu. Mișcarea este datorată greutății particulelor, care le fac să se depună în timp, portanței gazului suport, cîmpurilor electrice, mișcării Browniene, frecării ș.a. Toate acestea dau o viteză de cădere a particulelor, care în final se depun la baza vasului în care se află pulberea suspendată. Căderea particulelor (sedimentarea) se face în conformitate cu *legea lui Stokes*, funcție de diferența de greutatea specifică a celor două medii de viscozitatea (dependența de temperatură) gazului, și de pătratul diametrului particulelor. Pentru particulele foarte fine există și unele corecții

Scanned with OKEN Scanner

suplimentare. Numărul Reynolds al gazului în curgere influențează aceste valori.

Pe baza acestor date, funcție de temperatură și densitate, se poate calcula viteza de cădere a particulelor, după mărimea lor.

O turbulență mare împiedică separarea (sedimentarea) particulelor, pe cînd o mișcare spirală (ca la ciclon) ajută separarea.

8.10.2. Date privind siguranța tehnică și proprietățile de ardere

Mecanismul și viteza de ardere a particulelor solide (cu sau fără formarea de cenușe) au fost prezentate în cap. 1.

Incendiile în pulberi. Exploziile care se pot obține cu pulberi dispersate pot fi spectaculoase și pot provoca pagube prin extindere, dar numai o mică parte din aprinderi produc explozii. Cea mai mare parte a incendiilor au loc în straturile de pulberi, depozite sau în grămezi. Arderea pulberilor în grămadă sau în straturi se poate face cu flacără sau mocnit ori ca un jar. Combustia mocnită este greu de detectat, mai ales dacă nu se produce fum sau substanțe mirositoare.

Limitele de explozie ale amestecurilor aer-pulbere. Determinările cu exactitate ale limitelor de explozie sînt anevoioase, mai ales din cauza neomogenității amestecurilor aer-pulbere, dar anumite cifre orientative arată ca limită inferioară 20—60 g/Nm³ pulbere, iar ca limită superioară 2—6 kg/Nm³ (cînd amestecul stoechiometric se situează la 100—300g/Nm³) [1, 9].

O serie de încercări [9] arată însă, în unele cazuri cu pulberi de polietilenă explozii la concentrații mult mai mici, depinzînd mai ales de dimensiunile particulelor.

Temperatura de aprindere este cuprinsă în general între 300—600°C. Temperaturi de aprindere peste 600°C au pulberile nepericuloase, iar sub 300°C sînt numai cazuri izolate (sulful la 235°C). Temperatura de aprindere, ca și celelalte proprietăți, depind de mărimea particulelor și de anumite adaosuri (inertizante ca pulberi inerte, gaze inerte, vapori de apă etc.).

Temperatura pulberii în strat, aprinsă, este 230—450°C.

8.10.3. Date privind violența exploziilor

Exploziile amestecurilor de aer-pulberi combustibile arată o creștere a presiunii de aproximativ opt ori presiunea inițială, prin urmare similară cu cea a amestecurilor aer-gaz.

Scanned with OKEN Scanner

Creșterea presiunii de explozie (bar/s) este însă mai lentă decît la amestecurile explozive cu gaze, din cauza vitezei de ardere mai mici la pulberi, deoarece premergător arderii au loc procese de gazificare și de aprindere pe suprafața particulelor. În unele cazuri, cînd asemenea procese nu au loc, la pulberile foarte fine de metale care au dispersii ce se apropie de amestecurile gazoase, ca la pulberile de titan și zirconiu, violența exploziei este mai mare.

Dacă creșterea maximă de presiune este de pînă la 340 bar/s pulberile sînt similare cu cele de amidon, zahăr, făină, pe cînd rate de creștere de pînă la 680 bar/s sînt specifice pulberilor metalice de magneziu, aluminiu, titan, zirconiu etc.

Rata medie de creștere a presiunii, ($bar \cdot s^{-1}$) este influențată de o evoluție lentă a exploziei pe cînd $\left(\frac{dP}{d\tau}\right)_{max}$, depinde de aprinderea și dezvoltarea completă a exploziei. În mod uzual, rata medie de creștere a presiunii se consideră jumătate sau chiar o treime din violența maximă a exploziei [5].

8.10.4. Influențarea proprietăților de ardere

Proprietățile de ardere ale amestecurilor combustibile de pulberi cu aer pot fi influențate mult, prin schimbarea compoziției fazei gazoase sau a pulberii (umidificare, mărimea particulelor, inertizare) sau prin modificarea condițiilor inițiale ale amestecului, de exemplu temperatura, presiunea etc.

Prin aceste modificări, gradul de periculozitate al amestecului se schimbă, împreună cu toți parametrii de explozie.

Schimbarea compoziției fazei gazoase prin micșorarea sau mărirea procentului de oxigen din aer, pînă la oxigen pur, are influențele cele mai importante asupra proprietăților de ardere. Aceste modificări asupra temperaturii și energiei de aprindere, a violenței exploziei, au fost discutate în cap. 1—3.

Nu numai variația procentului de oxigen, față de cel de azot din faza gazoasă are influență asupra proprietăților de ardere, dar și adaosul de alte gaze, inerte de exemplu, ca bioxidul de carbon, pot schimba proprietățile de ardere. Pentru pulberile metalelor ușoare inertizarea cu bioxid de carbon este nerecomandabilă din cauză că se poate substitui ca donor de oxigen, dînd reacții violente. Inertizări cu azot sînt nerecomandabile la pulberile de zirconiu și uraniu, înlocuindu-se cu gaze nobile sau lucrînd în vacuum [1].

Scanned with OKEN Scanner

O serie de pulberi reacționează cu fluorul, în amestec cu oxigenul sau în stare pură (ca și alți halogeni) cum sînt cele ale metalelor, ale maselor plastice, alimente, lemn și alte produse naturale.

Adaosurile de gaze combustibile în amestecul combustibil (sau în combustibil) de aer-pulbere, creînd amestecurile hibride, schimbă radical proprietățile de ardere ale noului amestec tri sau multicomponent.

Adaosul de vapori de apă, aerului din amestecul cu pulbere, produce inertizare, aglomerări ale pulberii, prin umidificare și schimbări importante ale parametrilor de ardere.

Schimbarea proprietăților pulberilor, respectiv mărimea particulelor, modifică esențial parametrii de ardere, limitele, temperatura și energia de aprindere, ca și rata creșterii presiunii de aprindere, sau presiunea maximă de explozie (v. cap. 2).

Prin micșorarea diametrului particulelor de aluminiu, adăugînd substanțe unguente la măcinare, temperatura minimă de aprindere scade cu pînă la 200°C, iar prin adaos de pulberi inerte, de pînă la 70—80% referitor la întreaga cantitate de pulbere, arderea sau explozia amestecului poate fi complet împiedicată.

De asemenea, prin schimbarea greutății specifice a pulberii, datorită mai ales mărunțirii, de exemplu, crește pericolul de explozie și pentru prelucrarea industrială sînt necesare noi determinări de laborator, pentru a se putea lua măsuri corespunzătoare noilor parametri de ardere.

Schimbarea temperaturii sau presiunii sistemului influențează ambele faze, gazoasă și solidă, în cazul temperaturii sau numai pe cea gazoasă în cazul presiunii. Ambele influențe condiționează însă inițierea, desfășurarea și efectul reacției de ardere, comparativ cu condițiile standard.

Atît schimbările temperaturii cît și cele ale presiunii față de condițiile standard, produc modificarea greutății specifice a sistemului, deci și a concentrației și o lărgire a limitelor de ardere.

Prin calcul, cu referire la condițiile standard, se poate vedea efectul schimbărilor de stare.

Așa de exemplu, [1] o pulbere a cărei limită superioară de ardere este 2 kg/m³N, se introduce într-o bombă la presiunea de 10 bari și cu concentrația de 10 kg/m³, sub agitare. Această concentrație se găsește sub limita superioară de ardere, deoarece 10 kg/m³ la 10 bari corespund la 1 kg/Nm³ la presiunea de 1 bar (atmosferică).

La ridicarea temperaturii amestecului de aer-pulbere, mai ales dacă durează un timp mai îndelungat, se produc schimbări referitor la inflamabilitatea, degazarea sau oxidarea pulberii, și micșorarea

Scanned with OKEN Scanner

diferenței dintre temperatura de aprindere și cea inițială, mărind pericolul inițierii exploziei.

Mărirea presiunii inițiale conduce la creșterea presiunii maxime de explozie, dacă se menține constantă concentrația pulberii.

Toate aceste modificări de temperatură și presiune se fac simțite în procesele industriale, dacă depășesc $\pm$ 30°C și $\pm$ 30 mm Hg. Efectul schimbărilor de temperatură și presiune asupra desfășurării procesului de ardere este însă mai complex, deoarece se schimbă constanta de viteză de reacție, presiunea parțială a gazului ș.a., de care trebuie să se țină seama, pentru un calcul cît mai exact.

8.10.5. Ceața ca formă dispersă a lichidelor (combustibile)

Ceața este suma tuturor picăturilor unui fluid, dispersate într-un gaz și în continuă micșorare, picături care plutesc un timp mai lung sau mai scurt, funcție de diametrul (greutatea) lor. Micimea și capacitatea de plutire a picăturilor de ceață, ca și la pulberi, asigură formarea amestecului omogen cu aerul, dar spre deosebire de pulberi, forma picăturilor de ceață este totdeauna sferică.

Formarea ceții se poate face ca și la pulberi, prin diviziune mecanică, prin pulverizare cu duze, sau prin condensare din vapori, după ce s-a saturat mediul gazos cu vapori din lichidul din care se formează ceața.

Ceața se mai poate forma și dintr-o pulbere fluidizată, dacă se depășește punctul de topire (de ex. naftalină, clorură de amoniu etc.)

Concentrația ceței — adică greutatea totală a tuturor picăturilor de lichid raportate la unitatea de volum — este de același ordin de mărime cu cel al pulberilor. Există și o limită superioară, pentru o anumită temperatură, deasupra căreia picăturile se ciocnesc, se măresc și se sedimentează.

Mecanismul arderii este similar cu cel al pulberilor, din cauza sursei de aprindere, picăturile de ceață se evaporă, amestecul de vapori cu aerul se aprinde, o parte din căldura de ardere se folosește pentru evaporarea picăturilor învecinate și procesul continuă. Ca și la pulberi, se formează uneori și reziduuri nearse, mai ales negru de fum, cum se întîmplă de exemplu la arderea ceții de benzen.

Principalele proprietăți ale ceții sînt identice cu cele ale substanței din care provin: greutatea specifică, compoziția chimică, căldura de combustie etc. În privința tensiunii de vapori, este necesară o corectură cu referire la picăturile foarte mici, la care există diferențe funcție de raza lor. O picătură foarte mică are o tensiune de vapori mai mare decît

Scanned with OKEN Scanner

suprafața lichidului din care provine, la aceeași temperatură. Din această cauză, ele au o viață relativ scurtă, se evaporă și se condensează pe suprafața picăturilor mai mari. Creșterea tensiunii de vapori a picăturilor de ceață cu diametrul de 10^{-4} mm este de 1%, ceea ce creează evident instabilitatea ceței la mici oscilații ale presiunii de vapori.

Frecvența maximă a picăturilor cu cel mai mare diametru este la ceață de aproximativ 10%. Pentru determinarea distribuției picăturilor de ceață pe diametre, se folosesc mai multe metode, printre care cea mai uzuală este cea prin fotografiere.

Limitele de inflamabilitate, temperatura de aprindere și parametrii de explozie, ca parametrii de siguranță sînt pentru ceața ca o formă instabilă a lichidului, foarte puțin cunoscute. Cauzele acestei lipse de date experimentale constă în faptul că ceața unei substanțe volatile se formează nu numai cu aerul ci și cu proprii vapori (de exemplu la gazele lichefiate sau substanțele cu punct de fierbere sub + 60°C) și, numai vaporii singuri prezintă pericole, dar dacă sînt suprasaturați, posibilitățile de accidente cresc.

Ceața substanțelor cu tensiune de vapori foarte joasă nu se comportă altfel decît pulberea corespunzătoare.

În orice caz, cel mai mare pericol îl prezintă ceața formată cu vaporii substanței combustibile din care provine, deoarece prezintă o mare susceptibilitate la aprindere și o concentrație ridicată în combustibil. O asemenea ceață s-a aprins și a explodat în cazul accidentului descris în cap. 4, exemplul 4.4.3.

BIBLIOGRAFIE

1. **Freitag, H. H.** *Handbuch der Raumexplosionen*, Verlag Chemie, GmBH, Weinheim — Bergstr. 1965.
2. **Suciu, G., Țunescu, R.** *Ingineria prelucrării hidrocarburilor* vol. 1, București, Editura tehnică, 1973.
3. * * * Chemical Process Hazards VII 7th International Symposium. EFCE Publication Series nr. 8, 1980.
4. **Lewis, B., von Elbe, G.** *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Academic Press. Inc. New-York, 1951.
5. **Palmer, N. K.** *Dust Explosions and Fires*, London, Chapman and Hall, 1973.
6. **Reid, C. R., Sherwood, K. T.** *The Properties of gases and liquids*, New York, McGraw-Hill, Book Co, 1958.
7. **Pavlov, F., K., Romankov, G., P., Noskov, A. A.** *Exerciții și probleme de procese și aparate în tehnologia chimică*, București, Editura tehnică, 1972.
8. **Bratu, A. E.** *Operații unitare în ingineria chimică*, vol. I București, Editura tehnică, 1984.

Scanned with OKEN Scanner

9.

Securitate și risc industrial

Acest capitol are o legătură formală cu obiectul întregii lucrări, dar are o importanță emoțională pentru toți aceia care au răspunderea de creșterea siguranței în exploatare, depozitare, manevrare, transport și utilizare, și micșorarea către zero a riscului.

Pe lîngă riscurile frecvente de intoxicare cu substanțe periculoase, accidente mecanice, căderi etc. riscul exploziilor și al incendiilor ocupă din totalul accidentelor, un loc impresionant, judecînd după numărul victimelor și valoarea pagubelor financiare.

Din această cauză, o corectă evaluare a riscului, pentru a întreprinde măsurile raționale de creștere a securității industriale, trebuie să ocupe un loc important în activitatea personalului tehnic care lucrează cu gaze, pulberi, ceață, nori combustibili, ca fiind cel mai indicat să micșoreze riscul, cu cele mai mici cheltuieli și cu maximă eficiență tehnică.

După performanțele tehnico-economice, securitatea instalațiilor, (industriale, de laborator, depozitare și transport etc.) reprezintă cea mai mare cerință. Mărirea securității instalațiilor în limite acceptabile și micșorarea riscului prin măsurile tehnice cele mai raționale, reprezintă o problemă tehnică și economică foarte complexă. Apropierea securității de 100% prin măsuri de protecție pasivă, preventive și măsuri de protecție activă, și reducerea riscului pînă aproape de zero, cu cheltuieli acceptabile și prin cele mai noi și adecvate măsuri tehnice, reprezintă tema de bază a acestui capitol.

Scanned with OKEN Scanner

9.1. DEFINIREA NOȚIUNILOR DE SECURITATE ȘI DE RISC

Exploatarea unei instalații în condiții de securitate poate fi definită ca o funcționare continuă, în limitele parametrilor proiectați, fără întreruperi de producție, accidente umane, poluarea mediului înconjurător sau cheltuieli pentru reparații neprevăzute.

Se pune însă în mod justificat întrebarea dacă o asemenea instalație poate fi proiectată sau dacă este posibilă o exploatare în condițiile de securitate enumerate. Există și instalații care funcționează de mulți ani, în care nu au avut loc accidente umane, incendii sau explozii, avarii ale echipamentelor, ci doar unele incidente. De asemenea, numai la un procent relativ mic de instalații au avut loc accidente grave sau mai multe avarii, în decursul existenței lor. Aceste deficiențe pot fi atribuite deficiențelor de proiectare, de tehnologie sau greșelilor de exploatare? Fără îndoială că cele mai multe au la origine aceste cauze, dar în nici un caz toate.

Exploatarea instalațiilor industriale presupune o anumită posibilitate de risc. Riscul industrial poate fi definit ca o pierdere probabilă de producție într-o anumită perioadă de timp, datorită unor evenimente anormale, care produc accidente umane, avarii în instalații și în mediul înconjurător.

Literatura de specialitate semnalează faptul că în ultimele două decenii au crescut cererile de despăgubiri datorită creșterii numărului de avarii și bineînțeles de instalații.

Poluarea mediului din cauza avariilor, accidentele care produc pagube vecinătăților, creșterea numărului de victime umane din interiorul și din afara uzinelor, ca și accidentele de mare amploare sînt din ce în ce mai frecvente în ultimii ani.

Toate acestea au făcut ca noțiunea de risc să fie privită și studiată cu mai multă atenție. Riscul trebuie să fie identificat și cuantificat, spre a se putea apoi trece la determinarea limitei sale acceptabile. Pentru determinarea acestei limite trebuie să se ia măsurile necesare, tehnice și organizatorice pentru îndepărtarea riscului inacceptabil. Este necesară o reducere a riscului la un nivel social acceptabil, deoarece eliminarea completă a riscului nu este posibilă decît după oprirea completă a instalației.

Un număr relativ mare de lucrări, apărute în ultimii 10—20 ani, se ocupă de problema funcționării instalațiilor în condiții de securitate înaintată, de determinare și reducere a riscului, de micșorare a pierderilor și de măsurile tehnice care măresc securitatea funcțională la limite acceptabile tehnic și economic.

Scanned with OKEN Scanner

În literatura de specialitate din țară noțiunea de risc a fost evitată și înlocuită cu „grad de siguranță" cu „creșterea gradului de siguranță" cu „mărirea siguranței (securității) în exploatare" și uneori cu fiabilitatea.

Din această cauză este preferabil să se definească de la început noțiunea de risc, pentru a se folosi același înțeles în cele ce urmează:

$$\begin{bmatrix}\text{Riscul}\\ \text{(pierderea pro-}\\ \text{babilă pe an)}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\text{frecvența}\\ \text{(numărul probabil}\\ \text{de accidente anual)}\end{bmatrix}\times\begin{bmatrix}\text{severitatea}\\ \text{(pierderea medie}\\ \text{din fiecare accident)}\end{bmatrix} \quad (1)$$

O bună analiză a accidentelor trebuie să conducă la luarea unor decizii care să mărească siguranța în exploatare și încrederea oamenilor muncii și a societății.

9.2. IDENTIFICAREA PERICOLELOR DIN INSTALAȚIILE INDUSTRIALE

O serie de pericole și accidente care pot avea loc în instalații, pot fi identificate relativ ușor și se pot lua măsurile corespunzătoare încă din fazele de proiectare și de construcție ale instalației. Dintre aceste măsuri se pot enumera, între altele:

— dotarea instalațiilor cu sisteme de protecție a utilajelor și conductelor la suprapresiune, prin montarea supapelor de siguranță, a discurilor de rupere, a închizătoarelor hidraulice, a opritoarelor de flăcări, a unui sistem de descărcare la facă etc;

— etanșarea și dotarea instalațiilor cu sisteme de protecție împotriva substanțelor toxice, care devin periculoase la expunerea personalului, dacă au o concentrație mare și o anumită durată;

— montarea și instalarea aparaturii electrice și de automatizare potrivită mediului și clasei de protecție din instalația tehnologică;

— intervenții mecanice după inertizare și aerisire, folosirea sculelor adecvate pentru intervenții în timpul funcționării, posibilitatea de izolare sau ocolire a unui utilaj tehnologic pentru revizie etc.

Sînt o serie de pericole și accidente care nu pot fi anticipate sau nu sînt cunoscute la data proiectării, construcției sau exploatării instalației cum ar fi:

— efectul substanțelor noi asupra omului, la expunere îndelungată;

— coroziunea sub sarcină a recipienților sub presiune de către unele microimpurități din substanța depozitată (de exemplu hidrogenul sulfurat);

— eficiența sistemelor de protecție în timpul depozitării sau al transportului ș.a.

Scanned with OKEN Scanner

O altă serie de pericole se datorează condițiilor de exploatare a instalațiilor, mai ales în situații critice, de exemplu:

— cît de mari sînt evacuările de gaze, ape reziduale sau substanțe solide și ce se poate întîmpla în cazuri excepționale;

— cum sînt amplasate haldele, stațiile de epurare, depozitele criogenice de substanțe combustibile și cum se vor comporta în situația unor calamități ca: inundații, cutremure, furtuni etc.

Mai există și pericole pe care le poate genera însuși produsul obținut asupra oamenilor care îl folosesc (de exemplu unele produse cosmetice, buteliile cu gaze petroliere lichefiate, detergenții, materialele plastice, fibrele sintetice, medicamentele, etc.) și asupra mediului de lucru sau de locuit.

Există în sfîrșit o serie de pericole în instalațiile tehnologice, în care s-au luat măsuri de protecție împotriva avariilor, dar acestea nu funcționează corect la un anumit moment, datorită unor împrejurări nefavorabile și complexe.

Analiza accidentelor posibile sau a cazurilor reale întîlnite în instalații — așa-numitele studii de caz — presupune colectarea tuturor informațiilor asupra unui subiect, determinarea reală a daunelor și a primejdiilor pentru a se putea lua cele mai adecvate decizii. În această situație este necesar să se analizeze toate aspectele și posibilitățile unui accident, cu implicații asupra personalului de exploatare, asupra mediului, instalației, a complexului etc.

În continuare, se prezintă ca exemplu un asemenea studiu de caz, analizat la ruperea unui racord al unui rezervor sferic plin cu propilenă, ca în fig. 9.1.

9.3. ESTIMAREA PIERDERILOR LA AVARII

Pentru a se putea face o evaluare asupra pierderilor anuale datorate accidentelor, este necesar să se facă o clasificare a accidentelor probabile, și să se estimeze apoi pierderile medii pe eveniment, iar din datele existente referitoare la instalații similare sau la anii precedenți să se evalueze frecvența lor. În cele ce urmează se face o clasificare a accidentelor posibile [1]:

a. Accidente comune (căderi, electrocutări, arderi cu acizi, mici incendii etc.) care rănesc sau omoară unul sau un număr mic de oameni.

b. Incendii, explozii sau scăpări mari de substanțe chimice toxice, care rănesc sau omoară un număr mare de oameni din interiorul sau din exteriorul uzinei (spargerea unui rezervor de clor, explozii în aparatele de reacție, în rezervoare, cisterne CF sau autocisterne etc.).

Scanned with OKEN Scanner

c. Scăpări de substanțe chimice în uzină sau în mediul înconjurător, care provoacă contaminări de lungă durată (de exemplu ierbicide, clorură de vinil) contaminarea rîurilor în care se deversează ape reziduale cu fenol, poluarea cu pulberi și cenușă sau negru de fum, cu SO_2, substanțe rău mirositoare etc.

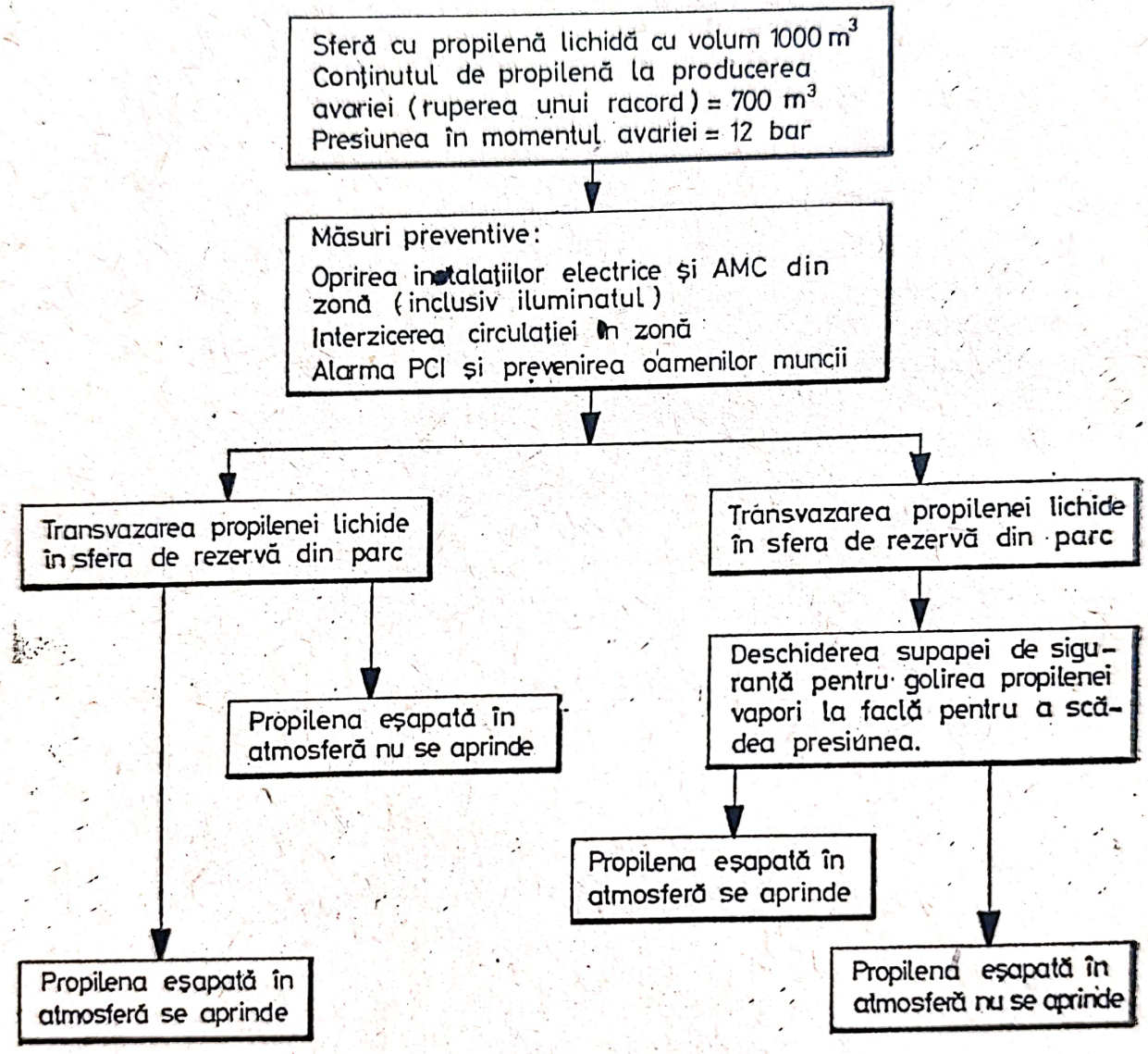


Fig. 9.1. Studiul de caz asupra ruperii unui racord de pe un rezervor sferic de propilenă.

d. Accidente datorate folosirii produselor care pot produce incendii, gaze toxice prin ardere, abuz de medicamente, folosire improprie, etc.

Este aproape sigur că nu este posibilă o evaluare a riscului, în multe situații. S-au încercat diverse metode de cuantificare a riscului, pornind de la schema tehnologică a părților periculoase ale instalațiilor, pe baza cărora se face o diagramă logică a situațiilor care se pot produce.

Scanned with OKEN Scanner

Principalele cauze ale riscului termic în industria chimică sînt [4]:

— procese discontinui inițiate termic;

— acumularea reactanților și a intermediarilor. Reactanții pot conține impurități diverse, de la caz la caz. Anumite subproduse se pot

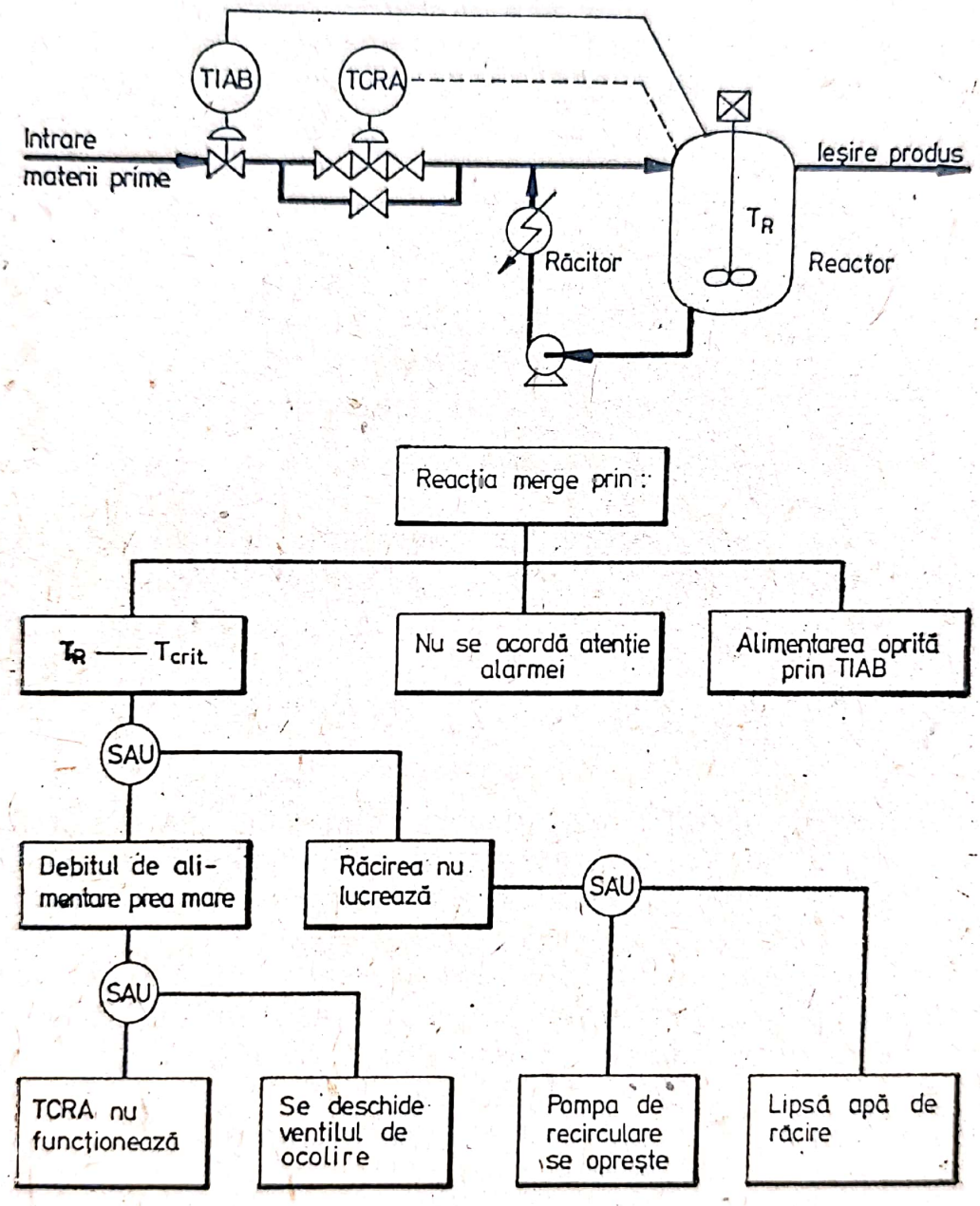


Fig. 9.2. Diagrama logică a soluțiilor care se pot produce în funcționarea unui proces chimic exoterm;

TIAB — indicator de temperatură cu alarmă și blocare; TCRA — reglarea temperaturii cu înregistrare și alarmă la valoarea maximă.

acumula în reactoare și pot influența desfășurarea procesului. Prin cataliză, se pot produce apoi diverse reacții violente;

— creșterea necontrolabilă a temperaturii. Acest lucru este ilustrat prin exemplul din fig. 9.2. Instalația pentru producerea unei substanțe

Scanned with OKEN Scanner

chimice se compune dintr-o autoclavă de reacție, în care are loc procesul exoterm [1]. Căldura de reacție este preluată cu ajutorul unui răcitor exterior, care are o suprafață limitată și care reduce temperatura amestecului în anumite limite. Dacă se produce mai multă căldură, prin reacție, decît se poate elimina, atunci temperatura din reactor poate atinge o valoare critică, T_{crit}. În acest caz, se pot întîmpla evenimentele din schema logică prezentată în fig. 9.2. Pe baza acestei scheme se poate trece la cuantificarea accidentului, pentru aceste reacții „fugitive";

— descompuneri exoterme. Prin descompuneri exoterme se înțeleg toate transformările chimice dintr-o substanță, în care se dezvoltă căldură, în absența altor reactanți. Întrucît și unele polimerizări sau izomerizări se comportă similar cu descompunerile termice, se face precizarea că în cazul descompunerilor termice, greutatea moleculară a produselor finale este inferioară celei a materialelor de plecare. Diagramele $\log \tau - \frac{1}{T}$ pentru diverse cazuri, funcție de energia de activare, arată „vîrfuri" mai ascuțite, după substanța care se descompune.

— flăcări de gaze, lichide sau pulberi combustibile.

9.4. CRITERII PENTRU PREVEDEREA RISCULUI

Prevederea comportării unor reacții chimice cu potențial de explozii (periculoase) nu este totdeauna ușoară deoarece sînt în joc numeroși parametri. Se poate, totuși, proceda ca în următoarele patru criterii [4].

Criteriul C_1: examinarea tabelelor speciale în care se enumeră reacțiile chimice periculoase, și în general a datelor din literatură.

O dezvoltare importantă asupra prevederii riscului unei reacții chimice este programul CHETAH al ASTM [5].

Sînt necesare datele asupra entalpiei de descompunere și de ardere, bilanțul de oxigen, greutatea moleculară și numărul de atomi din moleculă pentru a defini cele patru criterii: C_1—C_4, ale căror interpretări pot evalua riscul potențial.

Din datele de corelare între entalpia de descompunere, ΔH_d și proprietățile a 120 substanțe metastabile s-au stabilit trei zone de risc pentru criteriul C_1:

risc mare, cînd $\Delta H_d < -0{,}7$ kcal/g;

risc mediu, cînd $-0{,}7 < \Delta H_d < -0{,}3$ kcal/g;

risc mic, cînd $\Delta H_d > -0{,}3$ kcal/g.

Scanned with OKEN Scanner

Este comod de a se raporta ΔH_d la un gram de substanță și nu la un mol, pentru a se compara mase egale de compuși diferiți.

Criteriul C_2. Studiul grupelor funcționale ale moleculei în joc. În literatură, ca și în tratatele de securitate în industria chimică sînt indicate grupele considerate „instabile" din cauza înaltei lor reactivități, așa cum se vede și din tabelul 9.1.

Tabelul 9.1

Grupele funcționale și structurile instabile [4]

$-C\equiv C-$	Acetilenice	$>C-O-NO_2$	Nitrați
$>C-O-O-C<$	Hidroperoxidice	$>C=N-O-M$	Fulminați
$-C(=O)-O-O-H$	Peracizi	$>N-M$	Nitruri
$>C-O-O-C<$	Peroxizi	$-N_3$	Azoturi
$-C(=O)-O-O-C(=O)-$	Peroxizi de diacil	$>C-N-N-C<$	Azoderivați
$>C-C<$ (O)	Epoxizi	$>CN_2$	Diazoderivați
$-O-O-M$	Peroxizi metalici	$>CN_2^+Z^-$	Săruri de diazoniu
$-O-X$	Hipohalogenați	$>N-NO$	N—Nitrozoderivați
$>C-NO$	Nitrozoderivați	$>N-NO_2$	N — Nitroderivați
$>C-NO_2$	Nitroderivați	$-N=N-N=N-$	Tetrazoli
$>C-O-NO$	Nitriți	$>N-X$	Haloamine
		$>N-NO_2$	Nitroamine

Criteriul C_2 consideră entalpia de combustie, ΔH_c și diferența $(\Delta H_c - \Delta H_d)$. Riscul este cu atît mai mare cu cît această diferență este mai mică, respectiv $\Delta H_c - \Delta H_d \to 0$, adică, atunci cînd $\Delta H_d \sim \Delta H_c$.

Pentru două valori identice ale acestei diferențe, riscul este cu atît mai mare, cu cît ΔH_d este mai mic.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru o evaluare corectă a riscului, se compară $(\Delta H_c - \Delta H_d)$ și ΔH_d ca în fig. 9.3, determinîndu-se trei suprafețe de risc:

$$C_1 < -0{,}7 \quad \text{și} \quad \begin{cases} C_2 > -3 & \text{risc mare} \\ -5 < C_2 < -3 & \text{risc mediu} \\ C_2 < -5 & \text{risc mic} \end{cases}$$

$$-0{,}7 < C_1 < -0{,}3 \quad \text{și} \quad \begin{cases} C_2 > -5 & \text{risc mediu} \\ C_2 < -5 & \text{risc mic} \end{cases}$$

$$C_1 > -0{,}3 \quad \text{și} \quad C_2 < 0 \quad \text{risc mic}$$

în care $C_2 = \Delta H_c - \Delta H_d$ și C_1 și C_2, în kcal/g.

Criteriul C_3. Anumite substanțe chimice pot arde complet sau parțial chiar în absența aerului, pe baza oxigenului conținut în moleculă.

Așa-zisul bilanț de oxigen al unui compus $C_xH_yO_zN_pX_q$ se calculează cu ajutorul relației

$$B_0 = z - 2x - \frac{y-q}{2} \tag{9.1}$$

Dacă $B_0 < 0$ este un deficit de oxigen, dacă $B_0 \geqslant 0$ arderea poate fi completă.

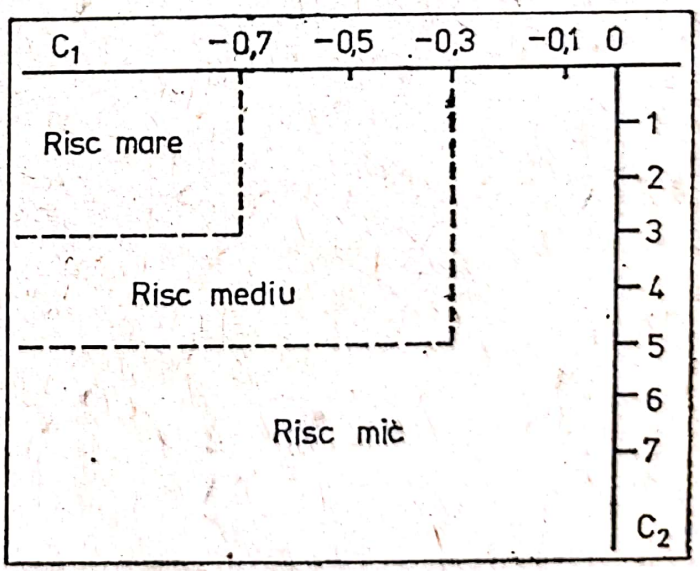


Fig. 9.3. Suprafețele de risc, în baza criteriilor C_1 și C_2.

Pentru un compus cu formula $C_xH_yO_z$ și cu greutatea moleculară M, criteriul C_3 este:

$$C_3 = \left(z - 2x - \frac{y}{2}\right)\frac{16}{M} \cdot 100$$

Scanned with OKEN Scanner

Ca și pentru criteriile precedente, se determină riscul astfel:

$$C_3 < -240 \quad \text{— risc mic}$$

$$-240 < C_3 < -120 \quad \text{— risc mediu}$$

$$+80 < C_3 < +100 \quad \text{— risc mediu}$$

$$-120 < C_3 < +80 \quad \text{— risc mare}$$

Criteriul C_3 se referă la oxigenul din compoziți și nu, de exemplu, la cel conținut în apa de cristalizare.

Criteriul C_4. Datele termodinamice ale speciilor care participă la o reacție, furnizează informțaii asupra nivelului de risc. Aceste date sînt entalpia, entropia și energia liberă de formare. În plus, sînt necesare, entalpia de descompunere cînd este diferită de cea de combustie și căldura specifică c_p (pentru calculul entropiei și entalpiei la tempeturi diferite).

Criteriul C_4 este dat de următoarea ecuație empirică:

$$C_4 = 10H_d^2 \frac{M^{\cdot\cdot}}{n} \qquad (9.2)$$

în care M este greutatea moleculară iar n, numărul de atomi din moleculă.

Rezultă încă trei suprafețe de risc:

$$C_4 > 100 \text{ risc mare}$$

$$30 < C_4 < 110 \text{ risc mediu}$$

$$C_4 < 30 \text{ risc mic}$$

La Forest și Leleu [6] au încerct să reducă la un singur criteriu, K, cele patru criterii C_1—C_4 ale programului CHETAH ale ASTM, inserîndu-l într-o scară de risc cuprinsă între —100 și +100. De la —100 la 0, riscul este mic, de la 0 la 40 riscul este mediu și de la 40 la 100 este mare.

Acest criteriu unificat, K, are valoarea 80 pentru nitroglicerină, 30 pentru oxidul de etilenă și —41 pentru octan, așa cum se vede din fig. 9.4.

Aplicat la sistemele chimice binare, criteriul unificat K, exprimă variația riscului funcție de raportul dintre reactanți. Așa de exemplu, în fig. 9.5, din sistemul anhidridă acetică — acid percloric, valoarea lui K crește cu procentul de acid percloric. La raportul molar 2: 1 acid percloric față de anhidrida acetică riscul este maxim.

Scanned with OKEN Scanner

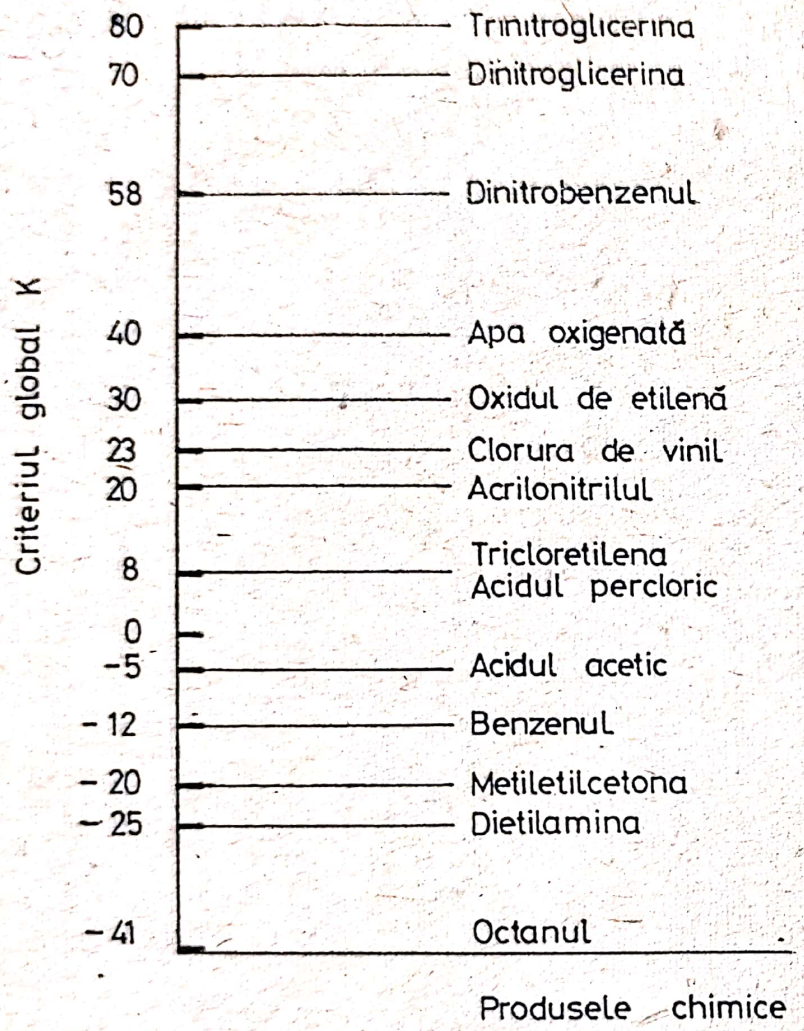


Fig. 9.4. Factorul K pentru o serie de produse chimice [6].

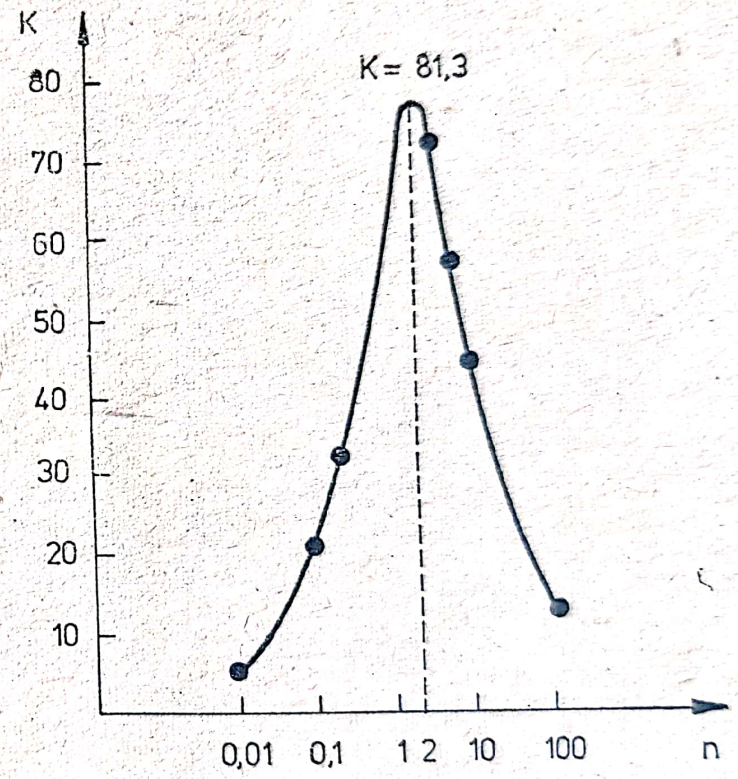


Fig. 9.5. Curba de variație a criteriului K aplicată la sistemul anhidridă acetică — acid percloric; n = moli de acid percloric/moli de anhidridă acetică [4].

Scanned with OKEN Scanner

Metodele și instrumentele de determinare ale comportamentului termic al substanțelor și sistemelor chimice, ca și pentru verificarea condițiilor de securitate privitoare la descompunerea exotermă, la reacțiile fugitive, se bazează pe principiile bine cunoscute ale chimiei fizice.

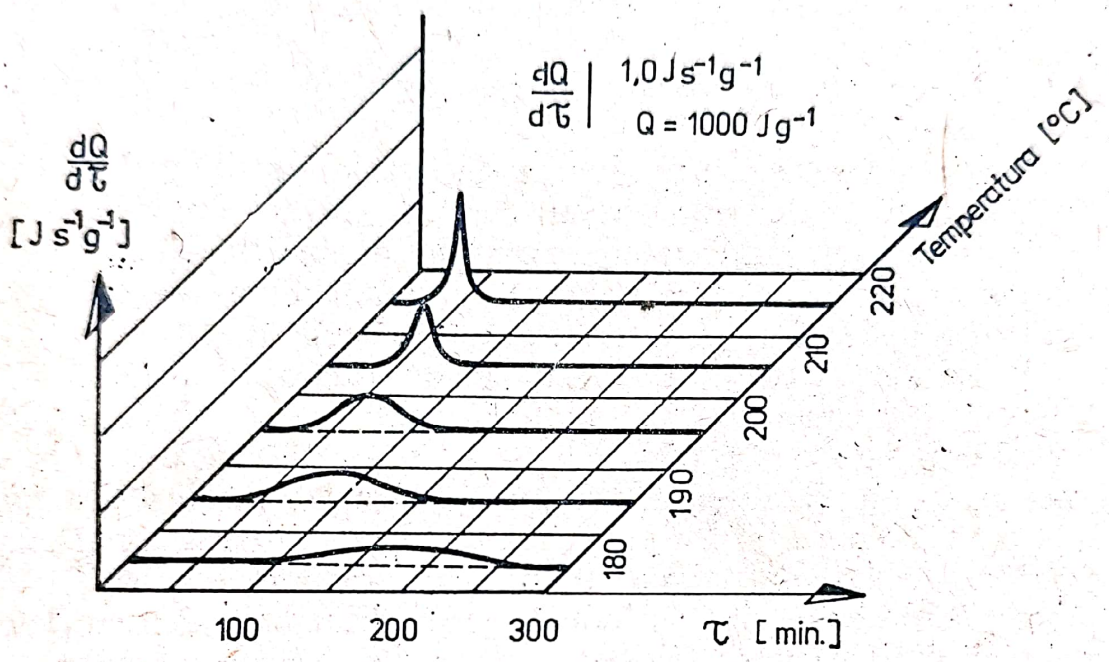


Fig. 9.6. Păstrarea izotermă la o anumită temperatură poate pune în evidență fenomene exotermice întîrziate. Graficul se referă la descompunerea acidului 3-nitrobenzen-1-sulfonic [4].

Rezultatele obținute prin analize pot să furnizeze indicații utile asupra stabilității termice.

Există uneori posibilitatea ca descompnerea să se producă la o temperatură mai joasă decît cea înregistrată de instrumentul de măsură, după o lungă perioadă de expunere în condiții izoterme. Din această cauză este recomandabil ca să se probeze în condiții izoterme, la diverse temperaturi, pe perioade de mai multe ore, înainte de a accepta comportarea sistemului în condiții adiabatice, așa cum se vede din fig. 9.6.

9.5. EVALUAREA RISCULUI ÎN INDUSTRIA PETROCHIMICĂ

Evaluarea riscului tehnic pentru protecția vieților omenești și a instalațiilor petrochimice capătă o importanță cel puțin pe măsura dezvoltării acestei ramuri în ultimii 30 de ani. În cele ce urmează se

Scanned with OKEN Scanner

va face o modelare a focului de cuvă (ca urmare a spargerii unui rezervor și aprinderii lichidului din interiorul cuvei de protecție) pentru a se putea analiza consecințele. În mod similar se pot analiza consecințele pentru alte accidente posibile rezultate din explozii, intoxicații etc. O importanță aparte este acordată modelului analitic care permite o calculație rapidă pentru scopuri practice, de exemplu analiza siguranței în industria petrochimică [3].

Efectul unei flăcări asupra unui observator este determinat de diverși factori:

— de procesele care se produc în flacără (viteza de ardere a combustibilului, puterea de emisie a suprafeței flăcării, geometria flăcării);

— de influențele externe (de exemplu înclinarea flăcării pe care o poate produce vîntul, sau dacă vîntul poate deplasa baza flăcării sau starea atmosferei între observator și flacără);

— de orientarea observatorului față de flacără.

O serie de asemenea teme au fost analizate de Hall (1973), Ris (1978) Brötz și Schonbucher în 1978 și Lees în 1980, care face și o amplă discuție privind accidentele produse de foc. În 1982, Moorhouse și Printehard fac o discuție amplă asupra accidentelor produse de radiația termică a flăcărilor de cuvă.

Flăcările de cuvă sînt turbulente și de difuziune. Pentru determinarea lungimii flăcării se folosește *relația lui Thomas*; lungimea L a flăcării este dată funcție de d_0 — diametrul cuvei cu lichidul combustibil, de viteza masică de ardere w'_g (în kg/s/m^2), de densitatea aerului ρ_a și de accelerația gravitației, g:

$$\frac{L}{d_0} = 42\left(\frac{w'_g}{\rho_g\sqrt{gd_0}}\right)^{0,61} \tag{9.3}$$

Ecuația a fost obținută la experimentări cu flăcări din așchii de lemn. Dacă se ține seama de viteza vîntului, u, se obține ecuația:

$$\frac{L}{d_0} = 55\left(\frac{w'_g}{\rho_a\sqrt{gd_0}}\right)^{0,67}(u^*)^{-0,21} \tag{9.4}$$

în care $u^* = u/u_c$ și $u_c = (gw'_g d_0/\rho_a)^{1/3}$ și $u^* = 1$ pentru $u < u_c$. Ecuațiile 9.3 și 9.4 au fost verificate experimental în domeniul: $3 < \frac{L}{d_0} < 10$. Verificarea făcută cu gaz de oraș, în domeniul $100 < \frac{L}{d_0} < 200$ corespund relației:

$$\frac{L}{d_c} = 29\left(\frac{w'_g}{\rho_g\sqrt{gd_0}}\right) \tag{9.5}$$

Experimentările recente, făcute cu gaze naturale lichefiate, aprinse în gropi, dau o flacără de formă cilindrică, sau conică, a cărei lungime se corelează numeric cu ecuația 9.6, pentru flăcări cilindrice:

$$\frac{L}{d_0} = 6{,}2\left(\frac{w'_g}{\rho_a\sqrt{gd_0}}\right)^{0{,}254}(u^*_{10})^{-0{,}044} \qquad (9.6)$$

în care d este raza echivalentă a cuvei de formă circulară iar indicele 10 de la u^* arată viteza vîntului la înălțimea de 10 m. Ecuația 9.6 a fost verificată pentru domeniul $1 < \frac{L}{d_0} < 3$.

Se poate trage concluzia asupra comportării generale a flăcării (care corespunde cu ecuația 9.4) că mărimea ei este direct proporțională cu viteza masică de ardere și invers proporțională cu a vîntului. Factorul adimensional din ecuație depinde de natura substanței și exponentul de mărimea focului.

Cercetări recente (M o o r h o u s e, 1982) cu kerosen, motorină și benzină arată o comportare diferită de ecuația lui Thomas. Oricum, pentru diametre mari ale cuvei de ardere, raportul $\frac{L}{d_0}$ tinde spre o valoare constantă, de 1,7.

În privința vitezei masice de ardere, ea este dată de ecuația:

$$w'_g = C_1\frac{Q_c}{Q_v}\cdot 10^{-3} \quad [\mathrm{kg/m^2/s}] \qquad (9.7)$$

$C_1 = 1$ pentru $T_f \leqslant T_a$ și $C_1 = \frac{Q_v}{c_p(T_f T_a) + Q_v}$ pentru $T_f \geqslant T_a$

în care: Q_c este căldura de ardere;
Q_v — căldura de evaporare;
T_a — temperatura ambiantă, K;
T_f — temperatura de fierbere, K;
c_p — căldura specifică a substanței.

Pentru GPL și GNL, $w'_g = 0{,}12$ (0,10) kg/m²/s.

Înclinarea flăcării. Vîntul poate influența flacăra în două moduri schimbîndu-i lungimea și înclinația.

După W e l k e r și S l i e p c e v i c h, unghiul de înclinație α este dat de ecuația:

$$\frac{\mathrm{tg}\,\alpha}{\cos\alpha} = 3{,}2\,\mathrm{Re}^{0{,}07}\left(\frac{\rho_v}{\rho_a}\right)^{-0{,}6}\mathrm{Fr}^{0{,}8} \qquad (9.8)$$

în care $\mathrm{Re} = \frac{d_0 u}{\nu}$ și $\mathrm{Fr} = \frac{u^2}{gd_0}$, ν fiind viscozitatea cinematică a aerului.

Scanned with OKEN Scanner

Alte relații pentru flăcări de GPL sînt:

$$\cos \alpha = 0{,}86[u_v^*(10\ \text{m})]^{-0{,}25}; \quad \text{și} \tag{9.9}$$

$$\frac{\operatorname{tg} \alpha}{\cos \alpha} = 1{,}9(\mathrm{Re}_{10})^{0{,}05}\,(\mathrm{Fr})^{0{,}399} \tag{9.10}$$

în care $u_v^* = u/(9w_0'd_0/\rho_v)^{1/3}$; 10 m arată că viteza vîntului a fost măsurată la înălțimea de 10 metri.

Deplasarea flăcării. Vîntul poate „draga" flacăra la baza sa, diametrul său devenind d_0' față de d_0 al cuvei:

$$\frac{d_0'}{d_0} = 2{,}1\left(\frac{\rho_v}{\rho_a}\right)^{0{,}48}(\mathrm{Fr})^{0{,}21} \tag{9.11}$$

În privința radiației de căldură, datele experimentale (M i z n e r și E y r e, 1982) arată:

GNL	150—200 kW/m²
GPL	50— 60 kW/m²
kerosen	35 kW/m².

Datele de mai sus însumează cele mai frecvente metode pentru stabilirea accidentelor cu foc în cuve cu diametru mare și a urmărilor lor. O serie de incertitudini sînt datorate lipsei de date experimentale, dar și pe datele existente se pot elabora modele sofisticate pentru cercetarea riscului de foc în ingineria aplicată.

Frecvența și severitatea accidentelor, rezultate din analiza retrospectivă a instalației, pot să dea indicații asupra prevederilor pentru anii următori, din comparația cu anii precedenți și cu realizările din alte instalații similare, se pot trage concluzii asupra performanțelor privind securitatea și eficiența măsurilor luate. Din această cauză, analiza unui accident nu se poate limita ca în fig. 9.8 numai la cauzele interne ale procesului. O analiză complexă asupra tuturor posibilităților de avarie, conduce la măsuri și prevederi mai complete. Așa de exemplu, în fig. 9.7 se prezintă analiza scăpărilor masive de gaze dintr-un rezervor de GPL (gaze petroliere lichefiate) datorită uneia din cauzele prevăzute în „arborele de analiză" [1].

Probabilitatea datorită fiecărei ramuri a arborelului și probabilitatea generală ca un accident să aibă loc, se pot calcula relativ ușor, pe baza antecedentelor instalației.

Se pune în mod firesc întrebarea, cît de sigure pot fi instalațiile tehnologice [2]. Acestea trebuie să cuprindă toate progresele tehnice rezultate din experiența proprie a producătorilor, realizările pe plan

Scanned with OKEN Scanner

mondial și schimbul de experiență cu alți producători din aceeași ramură. Principiul că „mult ajută mult" nu-și are rost în evaluarea riscului rămas după ce au fost luate măsurile de siguranță, așa cum se va vedea în cap. 9.7, determinarea riscului acceptabil.

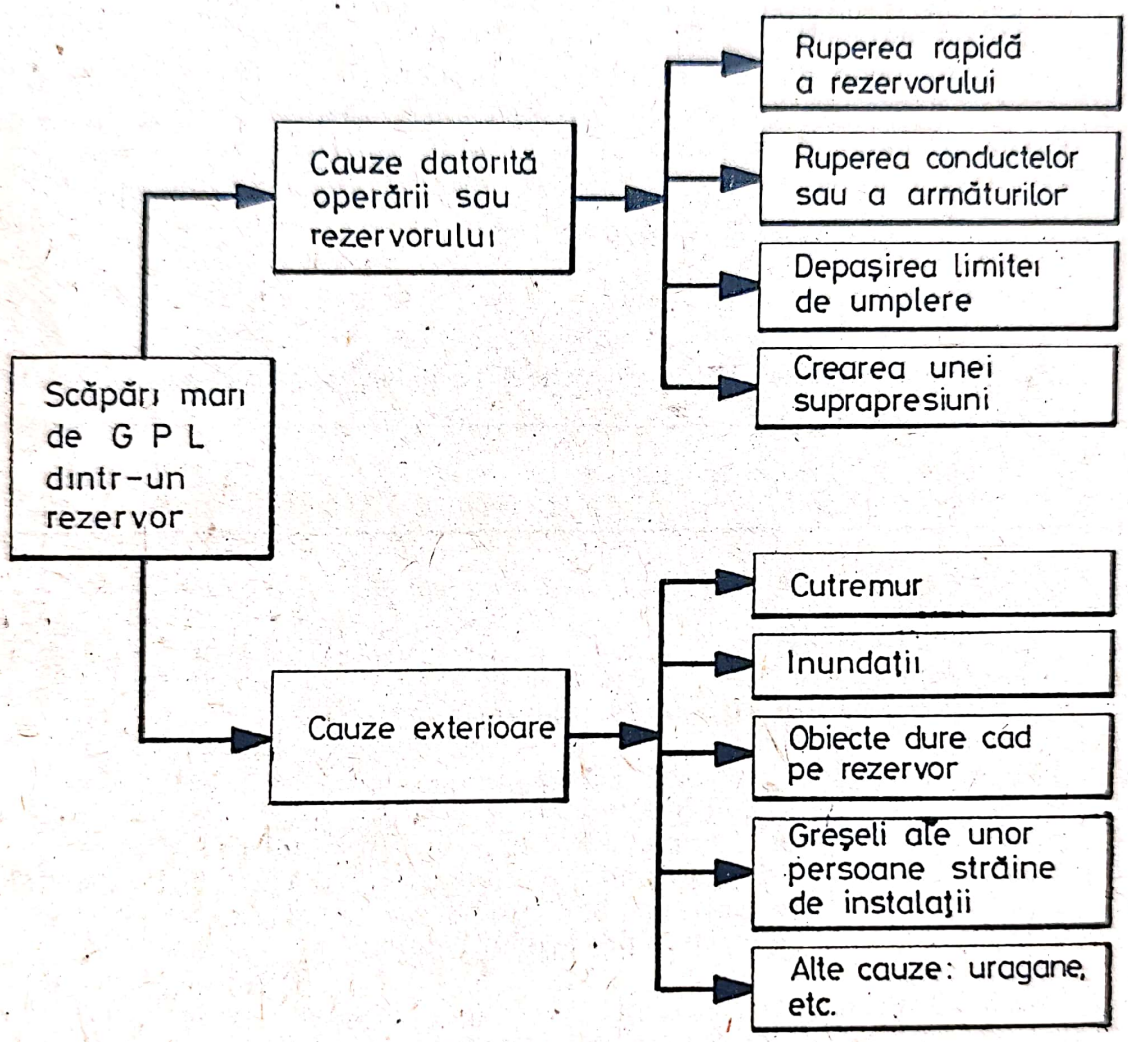


Fig. 9.7. Schema cauzelor scăpărilor masive de GPL (gaze petroliere lichefiate) — dintr-un rezervor.

9.6. FRECVENȚA ACCIDENTELOR

Aceasta poate fi determinată din datele asupra dezastrelor naturale specifice amplasamentului (climatologice, seismice), precum și din criteriile care au stat la baza proiectării (grosimea pereților și calitatea materialelor utilajelor, condițiile și modul de proiectare a fundațiilor, alegerea tehnologiilor etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Alte accidente, care se pot datora de exemplu amplasamentului față de un aeroport, se pot determina folosind datele de la societățile de aviație (amplasamentul față de căile de zbor, distanța dintre uzină și aeroport, frecvența zborurilor, a aterizărilor și a decolărilor etc.).

Frecvența accidentelor datorate prezenței unor persoane străine de uzină (sau a unor sabotaje) se determină mai ales pe baze statistice.

Frecvența accidentelor mecanice, electrice, se obține din datele colectate din industrie și oficiile de protecția muncii din departamentele respective. În tabelul 9.2 sînt menționate frecvențele medii ale întreruperii funcționării echipamentelor din industrie și modul în care acționează personalul de operare [7, 8].

Tabelul 9.2

Date asupra întreruperilor de producție datorate echipamentelor specifice

Nr. crt.	Cauza întreruperii	Frecvența
1	Ruperea unei armături	$1{,}0 \times 10^{-8}$/h
2	Ruperea unui rezervor	$1{,}0 \times 10^{-6}$/an
3	Ruperea unei flanșe	$1{,}0 \times 10^{-8}$/h
4	Spargerea unui compresor sau a unei pompe	$1{,}0 \times 10^{-8}$/h
5	Nefuncționarea unei supape de siguranță, pentru deschidere la comandă	$1{,}0 \times 10^{-5}$/comandă
6	Deschiderea în devans a unei supape	$1{,}0 \times 10^{-5}$/h
7	Nefuncționarea unui ventil automat	$1{,}0 \times 10^{-3}$/comandă
8	Căderea unui sistem electronic	$1{,}0 \times 10^{-6}$/h
9	Nefuncționarea opririi automate	$1{,}0 \times 10^{-4}$/comandă
10	Nefuncționarea unui electromotor	$1{,}0 \times 10^{-3}$/comandă
11	Scăparea de sub observația operatorului a unui parametru	$1{,}0 \times 10^{-3}$/comandă
12	Neacționarea de către operator	$3{,}0 \times 10^{-4}$/comandă
13	Neînregistrarea de către operator a semnalului de alarmă acustică	$3{,}0 \times 10^{-4}$/comandă
14	Nefuncționarea semnalului de alarmă acustică la cerere	$1{,}0 \times 10^{-5}$/cerere
15	Ruperea unei conducte cu $d > 150$ mm	$1{,}8 \times 10^{-9}$/an

La frecvența medie a accidentelor care conduc la pierderi de producție, trebuie adăugat un coeficient care ține seama de vîrsta instalațiilor, datorită obosirii unor materiale, accidente din cauza coroziunii, a izolațiilor, a eroziunii unor coturi, reducții, scaune de ventile etc.

Pe baza acestor observații, în tabelul 9.3 se dau frecvențele unor accidente industriale tipice.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 9.3

Frecvența accidentelor industriale tipice

Accidentul industrial	Frecvența (pe an)
Incendii în rezervoare petroliere cu lichide (țiței, nafta, benzină etc.)	$3{,}3 \times 10^{-4}$
Pierderi (împrăștieri) din depozit de G.P.L.	$3{,}0 \times 10^{-4}$
Incendiu sau explozie în rezervorul de G.P.L.	$3{,}3 \times 10^{-6}$
Incendiu sau explozie într-o instalație care prelucrează petrol cu deranjamente în afara instalației	$1{,}4 \times 10^{-4}$
Accident în rezervor cu materiale neinflamabile	2×10^{-5}

O atenție deosebită trebuie acordată frecvenței accidentelor pe durata transportului, a încărcării și descărcării produselor chimice toxice și/sau inflamabile (oxigen și azot lichid sau îmbuteliat, acetilena dizolvată, etilenă, propilenă, GNL, fosgen, GPL ș.a.).

Estimarea riscului se poate face mai ușor în aceste cazuri, existînd suficiente date statistice la departamentele de transporturi pe calea ferată și drumuri publice.

În tabelul 9.4 se dă frecvența accidentelor de transport, care implică pierderi din cisterne.

Tabelul 9.4

Frecvența accidentelor de transport produse inflamabile și/sau toxice

	Accidentul	Pierderea medie, l	Frecvența
1	Pierdere necontrolată rezultată din foc, poluarea apelor sau scăpări de produse toxice/inflamabile, sub formă de nori	~45 000	$0{,}42 \times 10^{-6}$
2	Deraierea unui vagon de cale ferată și pierderea conținutului cisternei:	~40 000	
	— lichide combustibile (foc, poluare ape)		$0{,}23 \times 10^{-6}$
	— gaze inflamabile comprimate (explozii/dispersie de vapori inflamabili)		$0{,}123 \times 10^{-6}$
	— gaze neinflamabile comprimate (scăpări de gaze toxice)		$0{,}078 \times 10^{-6}$
	— lichide corosive (poluare ape)		$0{,}299 \times 10^{-6}$
3	Accident de cisternă auto	11 000	$0{,}027 \times 10^{-6}$
4	Conducta magistrală pentru lichide:		
	— poluarea apelor	23 000	$1{,}7 \times 10^{-3}$
	— foc	150 000	$1{,}7 \times 10^{-4}$
	— scăpare amoniac	300 000	$5{,}5 \times 10^{-4}$
5	Conducte de transport (gaz metan, etilenă, propan etc.	~100 m zonă periculoasă	$6{,}4 \times 10^{-4}$/an

Scanned with OKEN Scanner

Trebuie menționat că accidentele de încărcare-transport-descărcare (uneori și de transvazare) produc, pe lîngă pagubele directe, legate de pierderea produsului și de costul cisternei, o serie de contaminări ale solului (la conductele subterane, mai ales) ale apelor, accidente umane (la transportul clorului, acidului cianhidric, acrilonitrilului ș.a.).

O frecvență relativ ridicată o au accidentele provocate de avarierea conductelor interioare și exterioare de transportat produse chimice sau materii prime, ca de exemplu: gaze naturale, fracție C_{2+}, propan, etilenă, propilenă, fracție C_4, amoniac ș.a. Aceste scăpări de substanțe au un efect direct (pierderi de substanță) relativ scăzut, pe cînd efectul indirect asupra populației și a locuințelor este uneori foarte grav. De obicei, se determină lungimile de conductă care pot avea efect asupra populației și se cuantifică riscul prin înmulțirea cu frecvența statistică.

Frecvența piederilor de substanțe determinată de statisticile europene și americane, este [9]:

$$2{,}31 \cdot 10^{-4} \quad [km^{-1} \cdot an^{-1}]$$

În ceea ce privește frecvența pierderilor de substanțe prin spărturi de diverse mărimi, se dau următoarele date:

Diametrul spărturii, mm	Nr. de incidente	Frecvența estimată $km^{-1} \times an^{-1}$
>80	1	$7{,}5 \cdot 10^{-6}$
$20-80$	3	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$
<20	27	$2{,}02 \cdot 10^{-4}$
	Total	$2{,}32 \cdot 10^{-4}$

Pierderea de substanțe prin spărturi cu diametrul de 20 mm este estimată la 15,2 $kg \cdot s^{-1}$, iar dacă diametrul este de 800 mm, pierderea este de 100 $kg \cdot s^{-1}$.

Calculînd după *metoda lui Bryant* [12], distanța în metri pînă la care se atinge limita inferioară de inflamabilitate, în primul caz, de pierdere a 15,2 kg/s gaz combustibil, la o frecvență estimată de $2 \cdot 10^{-4}$, este curpinsă între 105 și 400 m. În cazul al doilea, pentru pierderi de 100 kg/s, frecvența estimată de $2{,}2 \cdot 10^{-5}$, distanța este de 320 pînă la 1 300 m.

Este evident că gravitatea accidentelor, explozii sau incendii și/sau intoxicații, este dependentă de dispersia în atmosferă, de direcția vîntului, de distanța față de centrele populate, de numărul locuitorilor ș.a.

Scanned with OKEN Scanner

Principalele cauze ale accidentelor datorate conductelor de transport, determinate din 6 cazuri petrecute în S.U.A., au fost: coroziunea interioară sau/și exterioară, tensiunile în conducte, friabilitatea sau propagarea unor reacții.

9.7. DETERMINAREA RISCULUI ACCEPTABIL

O instalație industrială nu poate prezenta o siguranță absolută, astfel încît riscul să fie nul: acest lucru implică o cuantificare a celor două mărimi. Cît de mult se poate apropia securitatea instalației de 100% și cît de mult merită să se cheltuiască pentru a se apropia riscul de zero?

Cu toate că se acceptă că este obligația proiectanților, a beneficiarilor de investiții, a constructorilor de instalații și a personalului de exploatare să ia toate măsurile pentru a asigura un grad înalt de siguranță în exploatare, măsurile luate au o anumită „limită rațională". Nu este posibil să se cheltuiască „oricît" pentru a mări securitatea instalației, deoarece această investiție grevează direct prețul produsului. Problema este cît de „mari" pot fi aceste cheltuieli și cît de „mic" trebuie să fie riscul [2, 10].

O metodă care a fost sugerată [2, 10] pentru determinarea acceptabilității riscului este de a compara riscul industrial cu acela pe care oamenii și-l asumă în viața de fiecare zi. Pentru aceasta este necesar să se aleagă o unitate de măsură comună, care să fie folosită la exprimarea ambelor tipuri de riscuri.

O altă metodă [11] propusă este compararea riscului pe care îl prezintă instalația — așezat pe o scală — cu „sacrificiile" care trebuie făcute (timp, bani, greutăți etc.) pentru micșorarea riscului, așezate pe o altă scală. Cînd micșorarea riscului devine neînsemnată comparativ cu cheltuielile, se presupune că s-a ajuns la limita acceptabilă. Situația pare clară atunci cînd disproporția este mare; dar ce înseamnă „mare"? Justifică riscul o simplă disproporție?

Luarea unei decizii pentru creșterea siguranței instalației, prin investiții suplimentare, este foarte complexă. Dacă măsurile se referă la asigurarea unui număr mai ridicat de ore de funcționare pe an (de exemplu prin montarea unui compresor de rezervă, alimentarea electrică dublă sau triplă, racord suplimentar de abur, creșterea capacității de stocare a materiilor prime, gazometre mai mari etc.) acest lucru are o justificare economică relativ riguroasă, și luarea deciziei depinde de factorii administrativi.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă mărirea gradului de siguranță se referă la securitatea oamenilor, a persoanelor din apropierea instalației, sau la poluarea apelor, a solului, a aerului, intervin o serie de influențe sociale, de reacție a publicului, a societății, care trebuie rezolvate cu multă atenție și discernămînt, onest și operativ, dar rațional *.

În mod obișnuit, după ce s-au produs unele accidente, se numesc comisii de specialiști care analizează cauzele și se propun măsuri astfel ca fenomenul să nu se mai repete. În realitate, măsurile propuse micșorează mult riscul, aducîndu-l la valori social acceptabile, dar nu la zero.

Din această cauză, estimarea pierderilor de producție, respectiv a pagubei produsă de instalație prin pierderi de producție și alte cheltuieli, într-o monedă oarecare este incomparabil mai ușor de făcut, decît evaluarea vieților omenești, a invalidității și a suferințelor umane.

Se subliniază faptul că din cauza greutăților menționate nu s-a putut găsi o metodă universală sau oficială care să determine riscul acceptabil în industrie, pentru societățile de asigurare sau pentru autorități.

9.8. MĂRIREA SECURITĂȚII INSTALAȚIILOR — MICȘORAREA RISCULUI

Creșterea securității instalațiilor se face cu cheltuieli de cercetare, de proiectare, cu investiții suplimentare și prin ridicarea calificării personalului. Cea mai mare parte a măsurilor de securitate se iau încă din faza de proiectare a instalațiilor dar, pe măsura progresului tehnic, se aplică și în instalațiile vechi.

O grijă deosebită trebuie acordată măsurilor pentru creșterea securității, pentru ca ele să reducă într-adevăr riscul și să nu fie surse de noi accidente.

Măsurile pentru creșterea securității instalațiilor pot fi împărțite în două categorii mari: protecții pasive, care reduc probabilitatea accidentelor prin măsuri preventive și protecții active, care sînt destinate operării, atunci cînd are loc accidentul, pentru a limita urmările.

---

* Literatura citează exemplul unei instalații de produs clor, care era amplasată în apropierea unei școli. O scăpare de clor a dus la intoxicarea cîtorva elevi, și s-au făcut analize speciale, ca fenomenul să nu se mai repete. Comisia a stabilit măsurile necesare astfel ca fenomenul „să nu mai fie posibil niciodată", scăpările fiind definitiv eliminate. Aceasta este posibil numai dacă instalația se dezafectează, deci societatea a fost indusă în eroare.

Scanned with OKEN Scanner

Măsurile de protecție pasivă se iau din fazele premergătoare intrării în funcțiune a instalației și, în special, în timpul proiectării și execuției. O serie de asemenea măsuri se pot lua și în cazul instalațiilor în funcțiune, pe măsura cîștigării experienței, cu ocazia reviziilor și reparațiilor.

Dintre aceste numeroase măsuri, unele fiind speciale și cu caracter tehnologic, se pot enumera următoarele: [13]

1. Amplasarea adecvată a instalației, în funcție de pericolele pe care le prezintă, departe de centrele populate sau de sursele de accidente (zone inundabile, teren cu alunecări, aeroporturi, direcția vînturilor etc.) și păstrarea de distanțe corespunzătoare între instalații, care să fie grupate în funcție de gradul de periculozitate.

2. Gruparea depozitelor, mai ales cele de substanțe inflamabile, și/sau toxice, în cvartale separate, cu valuri de pămînt și cu instalații de semnalizare și intervenție adecvate, cu gazanalizoare detectoare de incendii sau explozii, senzori pentru vapori etc.

3. Selectarea corespunzătoare a materialelor de construcție a utilajelor, armăturilor, conductelor etc., pentru condițiile extreme de lucru, rezistente la coroziunea mediului din interior și la atmosfera uzinală, zonală și subterană.

4. Proiectarea rezervoarelor, fundațiilor, structurilor de rezistență din beton sau metalice, în conformitate cu prevederile standard de date climatice și seismice.

5. Împrejmuirea și asigurarea securității uzinale față de persoane străine. Prevederea cabinetelor de protecția muncii pentru instruirea selectivă a tuturor persoanelor care intră în instalații.

6. Folosirea echipamentelor electrice și de automatizare, a sculelor, a mijloacelor de transport, de ridicat, etc. corespunzătoare clasei de explozie căreia îi aparține mediul de lucru.

7. Prevederea unui sistem de faclă pentru eșapări de supape, goliri de avarie, accidentale sau pentru reparații, purjări etc., care să ajute la depresurizarea și golirea rapidă a utilajelor, rezervoarelor și conductelor din instalații. Recuperarea gazelor de faclă să nu excludă facla de siguranță.

8. Prevederea unor sisteme independente, de: apă de incendiu, preparare spumă, inertizare, iluminat de avarie, funcționare aparate de măsură și control (aer și curent de avarie) etc., capabile să asigure funcționarea facilităților necesare în caz de pană de curent, defecțiuni de utilaje, incendii, explozii ș.a.

9. Limitarea depozitării produselor cu toxicitate ridicată. Prevederea unor sisteme de analiză automată, în mai multe puncte, a atmosferei de lucru, cu alarmă la depășirea unor limite (c.m.a.) ca de exemplu, la clorură de vinil, acid cianhidric, oxid de carbon, fosgen etc.

Scanned with OKEN Scanner

10. Controlul calității tuturor produselor care intră și ies din uzină.

11. Automatizarea corespunzătoare, cu limite bine stabilite, minime și maxime, cu semnalizare optică și acustică și cu decuplare parțială sau totală în caz de pericol, încendiu, explozie sau depășirea unor concentrații admisibile. În cazul scăpării unor substanțe periculoase în mediul de lucru, se vor semnaliza optic și acustic zonele contaminate și nu se va permite ieșirea personalului de operare din încăperile protejate. Înregistarea concentrațiilor medii din zonele de lucru, pe schimb, pentru a se cunoaște gradul de expunere a personalului (de exemplu clorura de vinil, acrilonitul, HCN).

12. Instruirea și verificarea periodică a personalului. Exerciții privind modul de acționare în caz de pericol și necesitate. Verificarea periodică a măsurilor și echipamentelor de siguranță.

13. Examinarea medicală periodică a personalului care lucrează în mediu nociv. Rotirea personalului în alte secții, pentru a se evita bolile profesionale.

14. Plantarea pe teritoriul uzinei, în locuri adecvate, a detectorilor de foc, (cabluri, depozite etc.), de fum, de explozii etc.

15. Introducerea în aparatele cu pericol de explozie a substanțelor depresoare, a opritorilor de flăcări pe conducte, a gărzilor hidraulice, a diafragmelor împotriva propagării și amplificării presiunii maxime de explozie. Limitarea vitezelor de curgere, dimensionarea la presiunea de deflagrație a conductelor și aparatelor pentru unele substanțe etc.

Dintre măsurile de ptotecție activă, care presupun toate operațiile necesare pentru limitarea amplificării unui accident, salvarea unor echipamente și instalații vecine, protecția personalului din uzină și a vecinătăților, se enumeră:

1. Detectarea și alarmarea scăpărilor de gaze toxice și inflamabile, a focului, a suprapresiunilor, a temperaturilor anormale etc.

2. Acționarea automată sau manuală a dispozitivelor pentru stingerea incendiilor.

3. Detectarea automată a exploziilor sau a creșterilor anormale de presiune și acționarea automată a sistemelor de depresurizare (inhibare).

4. Organizarea echipelor de pompieri voluntari și verificarea modului lor de acționare prin exerciții periodice.

5. Organizarea echipelor speciale de decontaminare la scăpările de substanțe toxice.

6. Întreruperea automată a operațiilor periculoase, care se abat de la parametrii normali de operare. Închiderea automată a alimentării cu materii prime și a unor utilități anume, în caz de evoluție anormală a unor parametri.

Scanned with OKEN Scanner

7. Utilizarea supapelor sau a dispozitivelor de evacuare rapidă în atmosferă, la facle ,la coșuri de dispersie, în caz de pericol, la depășirea presiunii maxime admise.

8. Verificarea periodică și în caz de avarie a dispozitivelor și aparatelor de siguranță (supraveghetori de flăcări, inertizare, subpresurizare etc.) și întreținerea lor corespunzătoare (schimbarea bateriilor de siguranță, etanșarea corespunzătoare ș.a.).

O serie de măsuri de protecție activă par a se suprapune peste cele prevăzute anterior (pasive). În realitate, protecția activă constă în operarea, întreținerea și testarea periodică a sistemelor de protecție, paralel cu activitatea brigăzilor de decontaminare și de pompieri, voluntari și profesioniști. În toate aceste acțiuni este necesar sprijinul administrativ și controlul organelor de resort din aparatul de stat.

BIBLIOGRAFIE

1. **Cârloganu, C.** *Securitate și risc în industria chimică,* Revista de chimie, 33, Nr. 8/1982, p. 703—709.
2. * * * BASF — Symposium, 1978, Sicherheit in der Chemie, Verlag Wissenschaft und Politik, 1979, Köln.
3. **Hofmann, J.,** Risikobeurteilung in der petrochemischen Industrie, Erdöl und Kohle, Bd 35, Heft 12, Dec. 1982, p. 569—572.
4. **Alberto Girelli,** Principi e metodi per la valuatione della stabilita di sistemi chimici, La Chimica e l'industria, V. 65, N. 6, Giugno 83, p. 402—409.
5. * * * ASTM DS 51. The ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation Program (1974).
6. **La Forest, J. C., Leleu J.** INRS Cahiers de Notes Documentaires, n. 105, 1981, p. 481.
7. * * * LNG Terminal risk assessment study for Los Angeles, California. Science Applications Inc. dec. 1975.
8. **Rassmusen, I.** ș.a. U.S. Atomic Energy Commission. Report No. WASH, 1400—1974.
9. **Bryce, J. D., Turner, J. M.** Third International Conference on the internal and external protection of pipes, sept. 5—7, 1979, p. 163—182.
10. **Starr, S.** Science, 165, sept. 1969, p. 1232.
11. **Gibson, S. B.** Chem. Eng. Progress, noiembrie 1980, p. 46.
12. **Bryant, P. M.** U.K. Atomic Energy Authority. Report AHSB (PP) R 42, 1964.
13. Atalah, Sami. Chem Engng. Sept 1980 p. 94.

Scanned with OKEN Scanner

Control științific: prof. dr. ing. RAUL MIHAIL
Redactor: ing. CECILIA SIMION
Tehnoredactor: V. E. UNGUREANU
Coperta: MARIANA ZIELINSCHI

Bun de tipar 4.7.1986 Coli de tipar 21
C.Z. 662.61.76.87

Tiparul executat sub comanda
nr. 1058 la
Întreprinderea Poligrafică
„13 Decembrie 1918",
str. Grigore Alexandrescu nr. 89-97
București,
Republica Socialistă România

Scanned with OKEN Scanner

30

EDITURA TEHNICĂ

Lucrarea tratează fenomenele de ardere controlată și necontrolată a gazelor și a pulberilor în amestec cu aerul, oxigenul sau alți oxidanți. Pornind de la faptul curios al naturii că același amestec combustibil poate fi parcurs de o flacără cu viteze de ordinul zecilor sau sutelor de centimetri pe secundă (flăcări normale) dar poate conduce și o flacără deflagrantă, cu viteze de ordinul a 100 m/s și flăcări detonante, cu viteze de ordinul miilor de metri pe secundă, se prezintă deflagrațiile și detonațiile sub toate aspectele lor fizico-chimice.

Lei 22

Scanned with OKEN Scanner